

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EMERSON HOCHSTEINER DE VASCONCELOS SEGUNDO

**TÉCNICAS ALTERNATIVAS DE DETERMINAÇÃO “ON SITE” DE DIÓXIDO DE
CARBONO**

CURITIBA

2013

EMERSON HOCHSTEINER DE VASCONCELOS SEGUNDO

**TÉCNICAS ALTERNATIVAS DE DETERMINAÇÃO “ON SITE” DE DIÓXIDO DE
CARBONO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Área de Concentração em Engenharia Ambiental, Departamento de Hidráulica e Saneamento, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental.

Orientador: Prof^o. Sandro José Froehner

CURITIBA

2013

“O desenvolvimento progressivo do homem é vitalmente dependente da invenção. Ela é o produto mais importante de seu cérebro criativo. Seu propósito final é o domínio completo da mente sobre o mundo material, a subordinação das forças da natureza às necessidades humanas. Esta é a difícil tarefa do inventor, que geralmente é incompreendido e não recebe recompensa. Porém, ele encontra ampla compensação no agradável exercício de suas capacidades e por saber que pertence à classe excepcionalmente privilegiada sem a qual a raça teria perecido há muito na dura luta contra impiedosos elementos.”

(Autobiografia)

A handwritten signature in black ink, reading "Nikola Tesla". The script is fluid and cursive, with the first name "Nikola" and the last name "Tesla" clearly distinguishable.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de técnicas alternativas, em campo, para determinação de dióxido de carbono em reservatórios para abastecimento de águas ou regularização de hidroelétricas. As técnicas concebidas têm aplicação tanto para o meio líquido quanto para o meio gasoso e baseiam-se na captação de sinais físicos, predominantemente no que diz respeito à espectroscopia. Foram analisadas possíveis aplicações em relação à produção de bolhas de gás pelo deslocamento da distribuição química do sistema carbonato, absorção molecular na faixa do visível e infravermelho próximo, transmissão de radiação na faixa do visível devido à coloração obtida com indicadores de pH, condutividade molar dos componentes presentes na amostra e um sensor comercial disponível no mercado internacional. Os testes realizados em campo sugerem melhoras de hardware para aplicação em campo nos sensores acústico, de absorção molecular e para o sensor comercial, já para os sensores colorimétricos e para o modelo condutométrico as campanhas revelaram resultados que comparados à titulação alcalimétrica não possuem diferenças estatísticas significativas, sendo que o limite máximo de detecção para os sensores colorimétricos foi de 100 mg CO₂/L com um erro menor que 1% e para o modelo condutométrico foi de 250 mg CO₂/L com concordância superior à 90% em relação à titulação alcalimétrica.

Palavras chave: dióxido de carbono, técnicas alternativas, espectroscopia, efeito estufa.

ABSTRACT

This work aims at the development of alternative techniques for the on site determination of greenhouse gases, in reservoirs for water supply or hydroelectric regularization. The techniques are designed to be applicable to both the liquid medium and the gaseous environment and are based on the measurement of physical signals, predominantly spectroscopy. Possible applications were analyzed for the production of gas bubbles by displacement of the chemical distribution of the carbonate system, molecular absorption in the visible and near infrared transmission due to the coloration obtained with indicators of pH, molar conductivity of the compounds in the sample, and a commercial sensor available in the international market. The on site tests suggest hardware improvements for the field application regarding the acoustic sensor, molecular absorption and the commercial sensor. For the colorimetric sensors and the conductivity model a non-statistical significative deviation from the results obtained by alcalimetric titration was achieved and the maximum limits of detection for colorimetric sensors were 100 mg CO₂/L with error smaller than 1% and for the conductivity model were 250 mg CO₂/L with concordance up to 90% to the alcalimetric titration.

Keywords: carbon dioxide, alternative techniques, spectroscopy, greenhouse gases.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 4.1: REAÇÕES ENTRE AS TRÊS FASES (AR, ÁGUA, ROCHAS) DO SISTEMA CARBONATO.....	21
FIGURA 4.2: DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DO SISTEMA CARBONATO.....	22
FIGURA 4.3: ALTERAÇÕES NO pH DURANTE UM PERÍODO DE 24 HORAS EM CORPOS HÍDRICOS COM ALTA E BAIXA ALCALINIDADE.	25
FIGURA 4.4: PONTOS DE AMOSTRAGENS DO NOAA PARA MONITORAMENTO DOS GASES DE EFEITO ESTUFA.	26
FIGURA 4.5: EVOLUÇÃO DO CRESCIMENTO DAS CONCENTRAÇÕES DE DIÓXIDO DE CARBONO, ÓXIDO NITROSO, METANO E CFC'S.	27
FIGURA 4.6: FUNIL COLETOR DE BOLHAS ACOPLADO À GARRAFA COLETORA DE GASES.....	31
FIGURA 4.7: CÂMARA DE DIFUSÃO UTILIZADA NO CASO ESTUDADO.	32
FIGURA 4.8: ABSORÇÃO RELATIVA DOS COMPOSTOS ESTUDADOS E COMPARAÇÃO COM O ESPECTRO DE EMISSÃO DOS LED's SELECIONADOS.	39
FIGURA 4.9: SENSOR COMERCIAL CO ₂ ENGINE K33.....	43
FIGURA 4.10: SENSOR COMERCIAL C20.....	44
FIGURA 4.11: SENSOR COMERCIAL MG811.....	44
FIGURA 4.12: FOTO DO SENSOR COMERCIAL.	45
FIGURA 5.1: SONDA MULTIPARÂMETRO UTILIZADA PARA A DETERMINAÇÃO DE pH, TEMPERATURA, CONDUTIVIDADE, TURBIDEZ E OXIGÊNIO DISSOLVIDO.	49
FIGURA 5.2: MONOCROMADOR UTILIZADO PARA O ESTUDO DA VIABILIDADE DA APLICAÇÃO DO MÉTODO FOTOACÚSTICO.	51
FIGURA 5.3: CHOPPER MECÂNICO UTILIZADO PARA A MODULAÇÃO DA RADIAÇÃO PROVENIENTE DO MONOCROMADOR.	51
FIGURA 5.4: AMPLIFICADOR SÍNCRONO UTILIZADO PARA A CAPTAÇÃO DO SINAL PROVENIENTE DO MICROFONE DE ELETRETO.	51

FIGURA 5.5: ESPECTRÔMETRO OCEAN OPTICS REDTIDE.....	53
FIGURA 5.6: RESERVATÓRIO VOSSOROCA E HIDROGRAFIA LOCAL.....	57
FIGURA 6.1: ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO DA COMPOSIÇÃO NORMAL DA ATMOSFERA.....	60
FIGURA 6.2: ESPECTRO NORMALIZADO DE EMISSÃO DA COMPOSIÇÃO NORMAL DA ATMOSFERA.....	61
FIGURA 6.3: ESPECTRO DE EMISSÃO DA COMPOSIÇÃO NORMAL DA ATMOSFERA COM DISCRIMINAÇÃO PARCIAL DE SEUS PRINCIPAIS COMPONENTES.	62
FIGURA 6.4: ESPECTROS NORMALIZADOS DE EMISSÃO DA COMPOSIÇÃO NORMAL DA ATMOSFERA COM DISCRIMINAÇÃO PARCIAL DE SEUS PRINCIPAIS COMPONENTES.	63
FIGURA 6.5: DISCRIMINAÇÃO DOS PICOS NO ESPECTRO DO DIÓXIDO DE CARBONO.	64
FIGURA 6.6: CIRCUITO BASE UTILIZADO NA UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE.....	65
FIGURA 6.7: SINAL FOTOACÚSTICO BRUTO OBTIDO COM TESTES EM FREQÜÊNCIAS DE MODULAÇÃO ACIMA DE 2000 Hz.....	66
FIGURA 6.8: SINAL FOTOACÚSTICO OBTIDO COM A UTILIZAÇÃO DOS FILTROS ELETRÔNICOS DESENVOLVIDOS.....	67
FIGURA 6.9: CIRCUITO ELETRÔNICO COM FILTRO PARA OSCILAÇÕES DE ALTA FREQÜÊNCIA (PASSA-BAIXA) E AMPLIFICADOR ATRAVÉS DE AMPLIFICADOR OPERACIONAL.....	68
FIGURA 6.10: ANÁLISE DO RUÍDO PRESENTE NO SISTEMA DE CAPTAÇÃO FOTOACÚSTICA SEM A APLICAÇÃO DOS FILTROS ELETRÔNICOS DESENVOLVIDOS.....	69
FIGURA 6.11: ESPECTROS DOS LED's ADQUIRIDOS PARA O ESTUDO ESPECTRAL PILOTO.....	70
FIGURA 6.12: COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS DOS LED's ADQUIRIDOS COM O ESPECTRO DO DIÓXIDO DE CARBONO.	71
FIGURA 6.13: ANÁLISE DO SINAL ACÚSTICO PRODUZIDO PELAS BOLHAS DE DIÓXIDO DE CARBONO.	73

FIGURA 6.14: TRANSISTOR DE ALTA POTÊNCIA (A) E JUNÇÃO SEMICONDUTORA EXPOSTA (B).....	75
FIGURA 6.15: CURVAS CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA DE ABSORÇÃO MOLECULAR DO CO ₂	76
FIGURA 6.16: CIRCUITO PARA REALIZAÇÃO DO BUFFER E AMPLIFICAÇÃO DO SINAL PROVENIENTE DA ABSORÇÃO.	78
FIGURA 7.16: CIRCUITO PARA A REALIZAÇÃO DO OFFSET.	79
FIGURA 6.18: ESPECTRO DE TRANSMISSÃO DA FENOLFTALEÍNA EM pH BÁSICO.....	81
FIGURA 6.19: ESPECTRO DE TRANSMISSÃO DO ALARANJADO DE METILA EM pH NEUTRO.....	82
FIGURA 6.20: ESPECTRO DE TRANSMISSÃO DO AZUL DE BROMOTIMOL	83
FIGURA 6.21: ESPECTRO DE TRANSMISSÃO DO ALARANJADO DE METILA PARA DIFERENTES VALORES DE pH.	84
FIGURA 6.22: ESPECTRO DE TRANSMISSÃO DO AZUL DE BROMOTIMOL PARA DIFERENTES VALORES DE pH.	84
FIGURA 6.23: CIRCUITO BASE UTILIZADO NA OBTENÇÃO DOS SINAIS COLORIMÉTRICOS.....	86
FIGURA 6.24: ESPECTRO DE TRANSMISSÃO DA FORMAZINA.	89
FIGURA 6.25: SUPERFÍCIE OBTIDA COM A CALIBRAÇÃO BIDIMENSIONAL COM A UTILIZAÇÃO DO LED AZUL (A) E COM O LED VERDE (B).	93
FIGURA 6.26: CURVAS CARACTERÍSTICAS DO SENSOR COMERCIAL TGS-4161.	98
FIGURA 6.27: CIRCUITO BASE UTILIZADO PARA A IMPLEMENTAÇÃO DO SENSOR COMERCIAL.....	99
FIGURA 6.28: CIRCUITO UTILIZADO PARA REGULAR A ALIMENTAÇÃO DO SENSOR COMERCIAL.....	99
FIGURA 6.29: RESULTADOS OBTIDOS PARA OS PARÂMETROS ALCALINIDADE TOTAL, pH, TEMPERATURA, CONDUTIVIDADE E OXIGÊNIO DISSOLVIDO PARA A CAMPANHA PRELIMINAR DO DIA 27 DE MAIO.	103
FIGURA 6.30: RESULTADOS OBTIDOS PARA OS PARÂMETROS ALCALINIDADE TOTAL, pH, TEMPERATURA, CONDUTIVIDADE E OXIGÊNIO DISSOLVIDO PARA A CAMPANHA PRELIMINAR DO DIA 18 DE AGOSTO.	104

FIGURA 6.31: RESULTADOS OBTIDOS PARA OS PARÂMETROS ALCALINIDADE TOTAL, pH, TEMPERATURA, CONDUTIVIDADE, TURBIDEZ E OXIGÊNIO DISSOLVIDO PARA A PRIMEIRA CAMPANHA EFETIVA DO DIA 25 DE JANEIRO.	108
FIGURA 6.32: RESULTADOS OBTIDOS PARA OS PARÂMETROS ALCALINIDADE TOTAL, pH, TEMPERATURA, CONDUTIVIDADE, TURBIDEZ E OXIGÊNIO DISSOLVIDO PARA A SEGUNDA CAMPANHA EFETIVA DO DIA 25 DE JANEIRO.	110
FIGURA 6.33: RESULTADOS OBTIDOS PARA OS PARÂMETROS ALCALINIDADE TOTAL, pH, TEMPERATURA, CONDUTIVIDADE, TURBIDEZ E OXIGÊNIO DISSOLVIDO PARA A CAMPANHA EFETIVA DO DIA 26 DE JANEIRO.....	111
FIGURA 6.34: RESULTADOS PARA OS SENSORES COLORIMÉTRICOS NAS RESPECTIVAS CAMPANHAS DOS DIAS 25 E 26 DE JANEIRO.....	113
FIGURA 6.35: COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA A DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO ATRAVÉS DAS TÉCNICAS TITULOMÉTRICA E DOS SENSORES COLORIMÉTRICOS.....	115
FIGURA 6.36: RESULTADOS OBTIDOS COM O MODELO CONDUTOMÉTRICO E SUA COMPARAÇÃO GRÁFICA COM A TITULAÇÃO ALCALIMÉTRICA.	118
FIGURA 6.37: RESULTADOS OBTIDOS COM OS SENSORES COLORIMÉTRICOS E COM O MODELO CONDUTOMÉTRICO E SUA COMPARAÇÃO GRÁFICA.	119

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1: FATORES DE CONVERSÃO DEPENDENTES DO pH (VERTICAL) E DA TEMPERATURA EM °C (HORIZONTAL).....	23
TABELA 4.2: MUDANÇAS DA CONCENTRAÇÃO RELATIVA DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO, DIÓXIDO DE CARBONO E pH PERÍODOS DE 24 HORAS.....	25
TABELA 4.3: VALORES MÁXIMOS DAS TAXAS DE EMISSÃO DE CO ₂ ENCONTRADOS NO ESTUDO REALIZADO PELO COPPE (2002) EM SUA PRIMEIRA CAMPANHA.....	28
TABELA 4.4: VALORES MÁXIMOS DAS TAXAS DE EMISSÃO DE CO ₂ ENCONTRADOS NO ESTUDO REALIZADO PELO COPPE (2002) EM SUA SEGUNDA CAMPANHA.	29
TABELA 4.5: VALORES MÉDIOS DAS TAXAS DE EMISSÃO PARA AS DUAS CAMPANHAS REALIZADAS PELO COPPE (2002).	29
TABELA 4.6: EXEMPLOS DE PESQUISAS REALIZADAS COM A ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA.....	38
TABELA 4.7: LIMITES DE DETECÇÃO PARA OS GASES UTILIZADOS NOS TESTES CONDUZIDOS COM O MICROFONE DE CANTILEVER (TEMPO DE MEDIÇÃO DE 1 s).....	40
TABELA 4.8: ESPECIFICAÇÕES DO SENSOR MG811 (TRADUÇÃO DO AUTOR).	45
TABELA 4.9: ESPECIFICAÇÕES DO SENSOR TGS-4161 (TRADUÇÃO DO AUTOR).....	46
TABELA 5.1: DILUIÇÕES E CONCENTRAÇÕES DO PADRÃO DE CARBONO INORGÂNICO PARA CALIBRAÇÃO DOS MÉTODOS.....	48
TABELA 5.2: ESPECIFICAÇÕES DO USB650 RED TIDE SPECTROMETER	53
TABELA 6.1: CARACTERIZAÇÃO DE BANDA ESPECTRAL DOS LED's SELECIONADOS PARA O ESTUDO.....	71
TABELA 6.2: RESULTADO DO TESTE DE ABSORÇÃO MOLECULAR PARA A FAIXA DE RADIAÇÃO DO AZUL.....	77
TABELA 6.3: RESULTADO DO TESTE DE ABSORÇÃO MOLECULAR PARA A FAIXA DE ABORÇÃO DO INFRA-VERMELHO PRÓXIMO.....	77

TABELA 6.4: RESULTADO DO TESTE DE ABSORÇÃO MOLECULAR PARA A FAIXA DE RADIAÇÃO DE RADIAÇÃO DO VERDE.....	77
TABELA 6.5: RESULTADOS DOS TESTES DO FOTÔMETRO DO METILORANGE, EM mV, COM SINAL DE BASE 3,98 v.....	86
TABELA 6.6: RESULTADOS DOS TESTES DO FOTÔMETRO DO AZUL DE BROMOTIMOL, EM mV, COM SINAL DE BASE 3,98 v.	87
TABELA 6.7: RESULTADO DO TESTE DO FOTÔMETRO DO AZUL DE BROMOTIMOL PARA DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA COM O LED LARANJA COM SINAL BASE DE 3,98 V.....	87
TABELA 6.8: RESULTADO DO TESTE PRELIMINAR PARA DETERMINAÇÃO FOTOMÉTRICA DA TURBIDEZ PARA OS SENSORES COLORIMÉTRICOS COM SINAL BASE DE 4,15 V.....	90
TABELA 6.9: EQUAÇÕES DAS REGRESSÕES ESTATÍSTICAS ARITMÉTICA E EXPONENCIAL E SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO R^2 EM FUNÇÃO DA TURBIDEZ.....	90
TABELA 6.10: EQUAÇÕES DAS REGRESSÕES ESTATÍSTICAS ARITMÉTICA E EXPONENCIAL E SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO R^2 EM FUNÇÃO DA TURBIDEZ E DO pH.....	91
TABELA 6.11: VALORES DAS CONDUTIVIDADES MOLARES DO H^+ , OH^- , HCO_3^+ E KW EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	96
TABELA 6.12: ÍONS MAIS COMUMENTE PRESENTES EM ÁGUAS NATURAIS E SUAS RESPECTIVAS MOLARIDADES.	97
TABELA 6.13: RESULTADOS DA CONCENTRAÇÃO DE BICARBONATO, CARBONATO E ÁCIDO CARBÔNICO (DIÓXIDO DE CARBONO HIDRATADO) EM mg/L PARA A CAMPANHA PRELIMINAR DO DIA 27 DE MAIO E 18 DE AGOSTO.	105
TABELA 6.14: RESULTADOS DA CONCENTRAÇÃO, EM mg/L, DE DIÓXIDO DE CARBONO DISSOLVIDO PARA AS DUAS CAMPANHAS PRELIMINARES REALIZADAS UTILIZANDO O CRITÉRIO PROPOSTO POR WURTS E DURBOROW (1992).	106
TABELA 6.15: RESULTADOS DA CONCENTRAÇÃO, EM mg/L, DE BICARBONATO E ÁCIDO CARBÔNICO PARA AS CAMPANHAS PRELIMINARES.	107

TABELA 6.16: RESULTADOS DA CONCENTRAÇÃO DE BICARBONATO, CARBONATO E ÁCIDO CARBÔNICO (DIÓXIDO DE CARBONO HIDRATADO) EM mg/L PARA AS CAMPANHAS DO DIA 25 DE JANEIRO.	112
TABELA 6.17: RESULTADOS DA CONCENTRAÇÃO DE BICARBONATO, CARBONATO E ÁCIDO CARBÔNICO (DIÓXIDO DE CARBONO HIDRATADO) EM mg/L PARA A CAMPANHA DO DIA 26 DE JANEIRO.	112
TABELA 6.18: RESULTADOS DA APLICAÇÃO DO MODELO CONDUTOMÉTRICO PARA AS CAMPANHAS DOS DIAS 25 E 26 DE JANEIRO.	117

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

GEE – Gases de Efeito Estufa
NOAA – National Oceanic and Atmospheric Administration
TCO₂ – Carbono Inorgânico Total
CID – Carbono Inorgânico Dissolvido
TIC – Total Inorgânico Carbon
TAIk – Alcalinidade Total
NIR – Near Infrared
MID – Mid Infrared
FAR – Far Infrared
PAS – PhotoAcoustic Spectroscopy
COV – Composto Orgânico Volátil
APA – Área de Proteção Ambiental
TOC – Carbono Orgânico Total
CI – Carbono Inorgânico
LED – Light Emitting Diode
LDR – Light Dependent Resistor
 λ – Comprimento de onda
 Λ – Condutividade molar
V – Tensão
 σ – Imprecisão da medida
u.a – Unidade arbitrária (espectros)
R – Resistores
C – Capacitores
U – Alimentação do sistema (V)
OP – Amplificador operacional/instrumentação
G – Ganho de amplificação
V_{in} – Tensão de entrada
V_{out} – Tensão de saída
V_{ref} – Tensão de referência

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. JUSTIFICATIVA	17
3. OBJETIVOS	19
3.1. OBJETIVO GERAL	19
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
4. REVISÃO DE LITERATURA	20
4.1. EFEITO ESTUFA	20
4.2. O SISTEMA CARBONATO	21
4.3. RESERVATÓRIOS E GASES DE EFEITO ESTUFA	23
4.4. ESTUDOS ANTERIORES PARA DETERMINAÇÃO DE GEE EM RESERVATÓRIOS	28
4.5. MÉTODOS PARA ANÁLISE DE GASES DE EFEITO ESTUFA	30
4.5.1. Taxa de emissão de gás (CO ₂) na forma de bolhas	30
4.5.2. Taxas de gás (CO ₂) emitido por difusão - câmara de difusão	31
4.5.3. Métodos de determinação de CO ₂ aquoso e gasoso	33
4.5.4. Método condutométrico	35
4.6. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO ESPECTROSCÓPICA	36
4.6.1. Espectroscopia	36
4.6.2. Derminação por Efeito Fotoacústico	37
4.6.3. Aplicações do Efeito Fotoacústico	38
4.7. SENSORES	40
4.7.1. Sensores para CO ₂ disponíveis comercialmente	43
5. MATERIAIS E MÉTODOS	47
5.1. PROCEDIMENTOS PARA PREPARAÇÃO DO PADRÃO DE CARBONO INORGÂNICO	47
5.2. DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE TOTAL	48
5.3. MEDIDAS DE pH, TURBIDEZ, CONDUTIVIDADE, OXIGÊNIO DISSOLVIDO E TEMPERATURA	49
5.4. DETERMINAÇÃO DE CO ₂ POR ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA	50
5.5. ANÁLISE ESPECTRAL DO CO ₂ E LED's	52
5.6. CIRCUITOS ELETRÔNICOS E HARDWARE	54
5.7. PROPAGAÇÃO DE ERROS	55
5.8. TESTE DE SIGNIFICÂNCIA	55
5.9. ÁREA DE TESTES	56
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
6.1. ESPECTRO DO DIÓXIDO DE CARBONO	59
6.2. A ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA	64
6.3. ESPECTROS DOS LED's	70
6.4. SENSOR ACÚSTICO	72
6.5. SISTEMA DE ABSORÇÃO	74
6.6. ESPECTROS DOS INDICADORES DE POTENCIAL HIDROGENIÔNICO	80
6.7. SENSORES COLORIMÉTRICOS	85
6.8. DETERMINAÇÃO POR CONDUTIVIDADE	94
6.9. SENSOR COMERCIAL	98
6.10. CLASSIFICAÇÃO DAS TÉCNICAS DESENVOLVIDAS	100

6.11.	CAMPANHAS E VALIDAÇÃO DOS SENSORES COLORIMÉTRICOS	101
6.11.1.	Campanhas Preliminares	102
6.11.2.	Campanhas Efetivas	108
7.	CONCLUSÕES	120
8.	RECOMENDAÇÕES À TRABALHOS FUTUROS	122
	REFERÊNCIAS	123
	APÊNDICES	129
	APÊNDICE A – Código Matlab para implementação da técnica acústica.	130
	APÊNDICE B – Resultados da primeira campanha preliminar (27 de maio).	131
	APÊNDICE C – Resultados da segunda campanha preliminar (18 de agosto).	132
	APÊNDICE D – Resultados da primeira campanha efetiva (25 de janeiro).	133
	APÊNDICE E – Resultados da segunda campanha efetiva (25 de janeiro).	134
	APÊNDICE F – Resultados da campanha efetiva (26 de janeiro).	135
	APÊNDICE G – Aspecto visual das amostras para aplicação dos sensores colorimétricos.	136
	APÊNDICE H – Aspecto visual do aparelho para aplicação dos métodos alternativos (protótipo).	137
	ANEXOS	138
	ANEXO A – Descrição dos processos de emissão de gases.	139
	ANEXO B – Taxa de emissão de gás na forma de bolhas.	141
	ANEXO C – Taxa de gás emitido por difusão (câmaras de difusão).	142

1. INTRODUÇÃO

A produção de energia elétrica constitui aspecto fundamental para o modo de vida contemporâneo, sendo fator de significativa preocupação no que concerne ao abastecimento de centros urbanos. A matriz energética brasileira é constituída predominantemente pela geração hidráulica, considerada como uma forma de exploração limpa e renovável. Rudd *et al.* (1993) apresentam que a partir da década de noventa têm-se evidências, decorrente de alguns estudos, que reservatórios de usinas hidrelétricas poderiam ser potenciais emissores de gases de efeito estufa (GEE), onde os gases produzidos seriam, principalmente, dióxido de carbono CO_2 , metano CH_4 e óxido nitroso N_2O .

O efeito estufa consiste no aquecimento natural da atmosfera pela absorção de radiação eletromagnética emitida pela superfície da Terra, principalmente na faixa espectral infravermelha (780 nm a 300.000 nm), existindo também contribuição por parte da radiação solar. Apesar de consistir em efeito benéfico, mantendo calor na baixa troposfera, a crescente atividade antrópica, com maior emissão de dióxido de carbono CO_2 e gases de potenciais diversos, provoca uma intensificação deste efeito natural que culmina em uma elevação de temperatura com conseqüências severas, tais como derretimento de geleiras e elevação do nível dos mares (Lenzi *et al.*, 2009).

Desta forma, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos no intuito de quantificar essas possíveis emissões de gases de efeito estufa por técnicas diferenciadas e de modelar o comportamento destes componentes na interação entre a atmosfera e a hidrosfera (ELETROBRÁS, 2000). Dentre as técnicas químico-analíticas, aquelas vinculadas a efeitos espectroscópicos ganham destaque pela precisão e flexibilidade de aplicação em diversos meios e substâncias.

Assim, o presente trabalho teve o intuito de experimentar e avaliar técnicas alternativas para a determinação de gases de efeito estufa através de fenômenos conhecidos e de ampla aplicabilidade, a serem efetivados em campo.

2. JUSTIFICATIVA

A emissão de gases de efeito estufa consiste hoje em um problema muito visado pela comunidade científica devido ao efeito sobre as condições climáticas, o que confere também conseqüências severas no meio biótico. Para o estudo destes efeitos se faz necessária a identificação dos fatores intervenientes no fenômeno e, desta forma, das possíveis fontes de geração destes gases para a atmosfera. Os constituintes GEE (Gases de Efeito Estufa) mais preocupantes são o dióxido de carbono (CO_2), o metano (CH_4) e o óxido nitroso (N_2O). Pode-se concluir que o estudo da dinâmica das transformações químicas da matéria carbonácea se faz necessário para a determinação dos seus componentes e da efetividade da contribuição de meios distintos para o efeito estufa.

O estudo da matéria carbonácea e suas transformações possui como auxílio a utilização do conhecimento do sistema carbonato, responsável pelo tamponamento dos ambientes aquáticos, pela fixação de carbonatos em sedimentos e pela oxidação total da matéria orgânica através da geração de dióxido de carbono.

Neste contexto, o estudo e a avaliação da contribuição de gases de efeito estufa provenientes de reservatórios é de extrema importância no progresso e desenvolvimento de modelos de geração de gases, sistemas de monitoramento e alternativas tecnológicas para a determinação destes compostos.

Um dos grandes desafios do monitoramento de gases de efeito estufa consiste no fato de que a grande maioria necessita de uma logística de transporte, coleta e análises laboratoriais geralmente elevam o custo de projetos, além da grande quantidade de reagentes químicos envolvidos na determinação de alguns compostos, como por exemplo, os métodos da cromatografia gasosa e a alcalimetria. Assim, o desenvolvimento de tecnologias de campo visa e facilita estudos e projetos, além de oferecer a oportunidade da aquisição de uma maior quantidade de dados dos referidos sistemas de estudo com menos trabalho a ser realizado para tais finalidades.

A utilização de fenômenos físicos para a determinação de substâncias já é de longa data conhecida, sendo uma tecnologia laboratorial muito difundida. Porém, muitos fenômenos físicos ainda são pouco explorados para determinadas

aplicações, seja pela dificuldade de seu pleno entendimento, pela dificuldade de reprodução ou ainda pela rejeição de novas tecnologias. Neste contexto, a proposta consistiu em apresentar uma nova metodologia/técnica para quantificar *in loco* a concentração de CO₂ fundamentada no princípio de espectroscopia.

Desta forma, um equipamento que utilize este princípio de funcionamento apresenta uma grande vantagem, porém apresenta também algumas desvantagens que constituem oportunidades de estudos na área, sendo os mesmos referentes à alimentação energética do sistema em campo, à necessidade de modulação das radiações incidentes envolvidas, identificações de comprimentos de onda compatíveis com o composto/substância que se quer estudar, definição de hardware e software necessários para consolidação do aparato/equipamento, definição de métodos de calibração, entre outros.

A avaliação desta proposta disponibilizaria à gestão de recursos hídricos um instrumento de fácil operação, manutenção, transporte e ainda agregaria com o fato de que seu princípio de funcionamento físico é bastante simples de ser entendido, mesmo por pessoas leigas no assunto. Finalmente, temos a oportunidade de introdução de um novo conceito dentro das tecnologias ambientais de monitoramento, as “pocket technologies”.

3. OBJETIVOS

Os objetivos do projeto são medir o CO_2 por um método tradicional e comparar com técnicas alternativas explorando propriedades espectroscópicas.

3.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo principal consiste em desenvolver e aplicar técnicas alternativas para determinação de CO_2 .

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- a) Desenvolver técnicas alternativas para determinação de CO_2 .
- b) Determinar as concentrações de CO_2 num reservatório através de titulação alcalimétrica;
- c) Medir as concentrações de CO_2 por uma técnica alternativa desenvolvida;
- d) Comparar, com amostras coletadas em campo, uma técnica alternativa desenvolvida com a titulação alcalimétrica.

4. REVISÃO DE LITERATURA

A revisão bibliográfica esta dividida em seções que abordam o efeito estufa, o sistema carbonato, os estudos desenvolvidos anteriormente para determinação de gases de efeito estufa e métodos de determinação espectroscópica.

Os tópicos mencionados acima visam a contextualização da problemática do efeito estufa e as dificuldades dos estudos que almejam a determinação das concentrações e taxas de emissão de gases de efeito estufa em reservatórios.

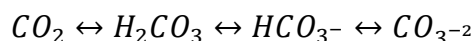
4.1. EFEITO ESTUFA

De acordo com Escobar (2008) o efeito estufa é um mecanismo natural por meio do qual ocorre o aquecimento da atmosfera, sendo o efeito responsável pela manutenção da temperatura média do planeta em níveis adequados para a existência da vida. O efeito ocorre quando da absorção de radiação de onda longa emitidas pela superfície do planeta após incidência da radiação solar, sendo que tal absorção é realizada pelos gases de efeito estufa, compostos principalmente por CO_2 , CH_4 e N_2O .

As ações oriundas das atividades econômicas e industrializadas vêm provocando alterações na ciclagem de matéria e energia do planeta, resultando em um aumento da concentração de gases de efeito estufa na atmosfera desde a Revolução Industrial (IPCC, 2001). Segundo Lal *et al.* (1995), o aumento da concentração de gases de efeito estufa tem levado a impactos significativos no balanço de radiação solar no planeta, tendendo ao aquecimento da superfície da Terra.

4.2. O SISTEMA CARBONATO

A análise da formação, especiação e determinação de espécies carbonáceas em sistemas de recursos hídricos pode, em grande parte, ser concentrada no estudo do sistema carbonato:



Segundo Snoeyink *et al.* (1980), o equilíbrio ácido-base de muitos sistemas aquáticos naturais é predominantemente regida pela interação do íon carbonato com o ácido carbônico de acordo com as reações apresentadas na Figura 4.1.

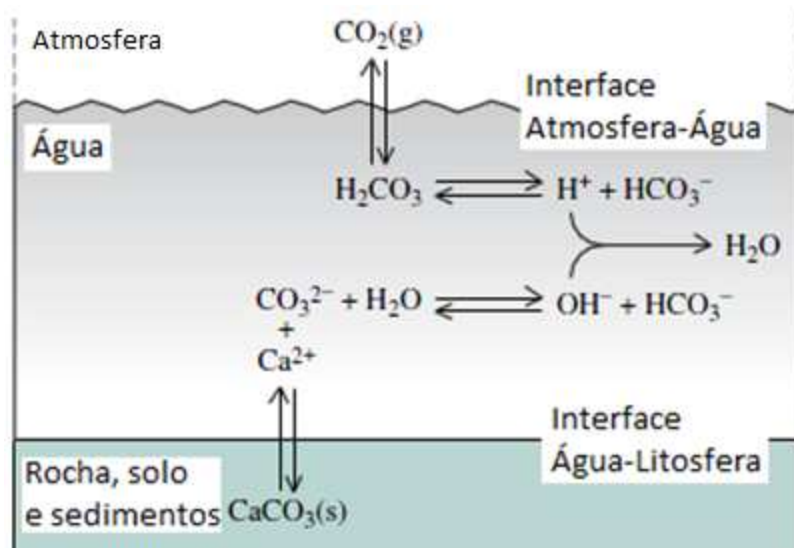


FIGURA 4.1: REAÇÕES ENTRE AS TRÊS FASES (AR, ÁGUA, ROCHAS) DO SISTEMA CARBONATO.

FONTE: Adaptado de Baird (2002).

Dessa forma, em pH ácidos, espécies ácidas serão predominantes, enquanto que espécies com caráter básico serão predominantes em pH com valores mais altos, conforme apresenta Lenzi *et al.* (2009), na Figura 4.2.

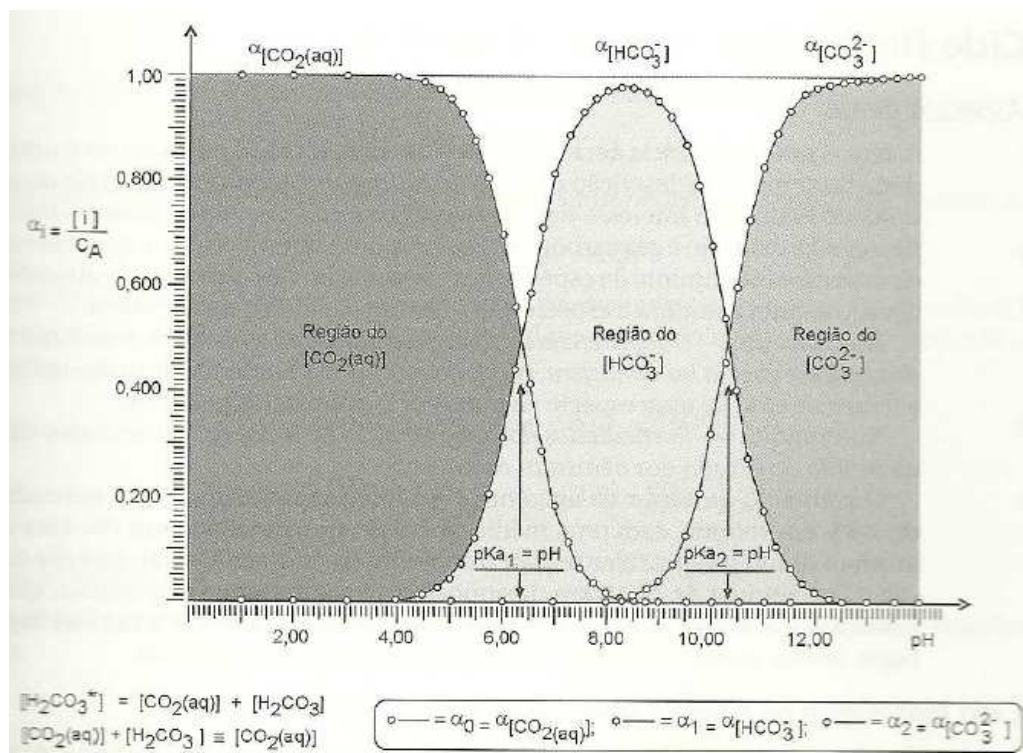


FIGURA 4.2: DIAGRAMA DE DISTRIBUIÇÃO DO SISTEMA CARBONATO.

FONTE: Lenzi *et al.* (2009).

Pode-se observar a predominância da espécie dióxido de carbono em pH inferior a 6 e predominância da espécie carbonato em pH superior a 11. Essa dependência também sofre influência da temperatura, já que a solubilidade dos gases dissolvidos em água, pela Lei de Henry, tem dependência logarítmica com a temperatura.

Wurts e Durborow (1992) apresentaram uma tabela de fatores de conversão dos valores da alcalinidade total, dada em carbonato de cálcio, para CO_2 (Tabela 4.1). Infelizmente os autores não inseriram no respectivo artigo a equação ou os parâmetros que levaram a estes fatores.

TABELA 4.1: FATORES DE CONVERSÃO DEPENDENTES DO pH (VERTICAL) E DA TEMPERATURA EM °C (HORIZONTAL).

pH/T° C	5	10	15	20	25	30	35
6	2,915	2,5390	2,3150	2,1120	1,9700	1,8820	1,8390
6,2	1,8390	1,6020	1,4600	1,3330	1,2440	1,1870	1,1600
6,4	1,1600	1,0100	0,9210	0,8410	0,7840	0,7490	0,0732
6,6	0,7320	0,6370	0,5820	0,5310	0,4950	0,4730	0,4620
6,8	0,4620	0,4020	0,3670	0,3350	0,3130	0,2980	0,2910
7	0,2910	0,2540	0,2320	0,2110	0,1970	0,1880	0,1840
7,2	0,1840	0,1600	0,1460	0,1330	0,1240	0,1190	0,1160
7,4	0,1160	0,1010	0,0920	0,0840	0,0780	0,0750	0,0730
7,6	0,0730	0,06400	0,0580	0,0530	0,0500	0,0470	0,0460
7,8	0,0460	0,0400	0,0370	0,0340	0,0310	0,0300	0,0300
8	0,0290	0,0250	0,0230	0,0210	0,0200	0,0190	0,0180
8,2	0,0180	0,0160	0,0150	0,0130	0,0120	0,0120	0,0110
8,4	0,0120	0,0100	0,0090	0,0080	0,0080	0,0080	0,0070

FONTE: Wurts e Durborow (1992).

Pode-se observar que à medida que a temperatura aumenta a solubilidade do dióxido de carbono é reduzida, assim como é reduzida sua concentração em função do aumento do valor o pH, informação que corrobora o que foi apresentado na figura sobre a distribuição das espécies químicas no sistema carbonato.

4.3. RESERVATÓRIOS E GASES DE EFEITO ESTUFA

A hipótese que os reservatórios podem emitir quantidades significativas de gases de efeito estufa foi publicada primeiramente por Rudd *et al.* (1993). Esta hipótese teve como base dois estudos principais, ambos realizados no Canadá, que mostraram que regiões de turfa e florestas boreais, quando alagadas, possuem intensa decomposição microbial e produção de gases de efeito estufa.

Rudd *et al.* (1993) identificaram que a concentração de dióxido de carbono e metano, presente na água do reservatório LaGrande II, era de 2 a 3 vezes maiores que a concentração de equilíbrio desses gases. Este estudo foi realizado no verão de 1992 e utilizou 12 amostras em locais distintos dentro do reservatório analisado. A concentração acima da concentração de equilíbrio com a atmosfera indicou que o

reservatório estava emitindo gases, o que deu suporte à hipótese de emissões de gases de efeito estufa em reservatórios.

Entre outros resultados estimaram a relação de gases de efeito estufa emitidas por unidade de energia produzida em dois reservatórios: Grand Rapids e Churchill/Nelson. O critério de escolha foi a razão área alagada por energia produzida, o reservatório Grand Rapids possui um valor alto desta razão e o reservatório Churchill/Nelson um valor baixo. A análise mostrou que as emissões de gases de efeito estufa do reservatório Grand Rapids por energia produzida era da mesma ordem de grandeza do valor calculado para uma termoeletrica. Portanto, a conclusão foi que a emissão de gases de efeito estufa em um reservatório pode ser comparável com a emissão de uma termoeletrica (RUDD *et al.*, 1993).

Bates *et al.* (1996) apresentam que 60% do dióxido de carbono produzido por fontes antropogênicas e atualmente acumulados na atmosfera têm dois sumidouros possíveis, sendo os mesmos a dissolução em água oceânicas ou incorporação na biomassa terrestre, onde a magnitude dessas contribuições é ainda incerta.

Segundo Wurts e Durborow (1992), em reservatórios naturais a concentração de dióxido de carbono raramente excede 10 mg/L. Altas concentrações de dióxido de carbono são acompanhadas com baixas concentrações de oxigênio dissolvido. A alcalinidade pela presença de carbonatos e bicarbonatos em corpos hídricos são resultantes, primeiramente, pelas interações entre o dióxido de carbono atmosférico, o próprio corpo hídrico e pedras calcárias.

Ainda, segundo o mesmo autor, não há homogeneidade temporal nas concentrações de espécies carbonáceas e alcalinidade (Figura 4.3) no corpo hídrico, mas certa periodicidade, conforme apresenta a Tabela 4.2 ocasionada pela dinâmica que envolve a biota do meio.

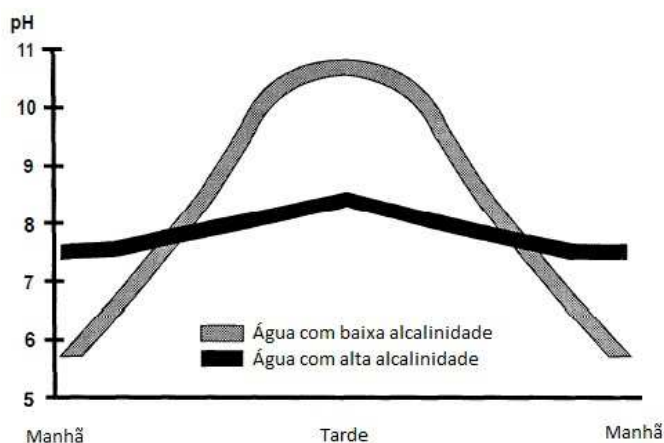


FIGURA 4.3: ALTERAÇÕES NO pH DURANTE UM PERÍODO DE 24 HORAS EM CORPOS HÍDRICOS COM ALTA E BAIXA ALCALINIDADE.

FONTE: Wurts e Durborow (1992).

TABELA 4.2: MUDANÇAS DA CONCENTRAÇÃO RELATIVA DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO, DIÓXIDO DE CARBONO E pH PERÍODOS DE 24 HORAS.

Período	Oxigênio Dissolvido	Dióxido de Carbono	pH
Dia	Cresce	Decresce	Cresce
Noite	Decresce	Cresce	Decresce

FONTE: Tucker *apud* Wurts e Durborow (1992).

De acordo com Santos *et al.*(2008) a geração e transporte de gases de efeito estufa em reservatórios são dependentes, principalmente, de processos microbiológicos, como a decomposição da matéria orgânica, respiração aeróbia e anaeróbia. No que diz respeito ao óxido nítrico, o mesmo é um subproduto dos processos de nitrificação e desnitrificação. As fontes de matéria orgânica em reservatórios podem ser a biomassa inundada pré-existente no local, o carbono orgânico dissolvido e particulado carregado pela ação pluvial e a biomassa gerada dentro do corpo do próprio reservatório.

Ainda, de acordo com Santos *et al.*(2008), no que diz respeito ao metano, nem toda a concentração de metano é emitida através de bolhas, uma fração do mesmo pode ser difundido na coluna de água podendo sofrer transporte difusivo para a atmosfera e advectivo em ação da estratificação térmica. Contudo, ainda

pode sofrer a oxidação para dióxido de carbono por bactérias metanotróficas que podem se encontrar em suspensão na coluna de água.

Segundo Kemenes (2006), a coleta a profundidades elevadas reforça a possibilidade de amostras com maior concentração de metano. Tal conclusão também foi observada por Chen e Pytkowicz (1979), que afirmam que a decomposição da matéria orgânica promove alterações nas concentrações de carbono, nitrogênio, fósforo, oxigênio e alcalinidade em uma razão de 106:16:1:138:-17. Já segundo Hofman *et al.* (2006), o NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) atua coletando amostras gasosas semanais em sítios espalhados ao redor do globo (Figura 4.4), onde foram constatados que o dióxido de carbono sofreu um acréscimo médio de 1,6 ppm/ano pelos últimos 26 anos. A taxa de acréscimo de metano tem reduzido consideravelmente desde que seu monitoramento começou, em 1986 Figura 4.5. Observa-se que as concentrações dos gases de efeito estufa têm aumentado expressivamente, apesar do fato da redução da taxa de alguns dos compostos, como os CFC's.

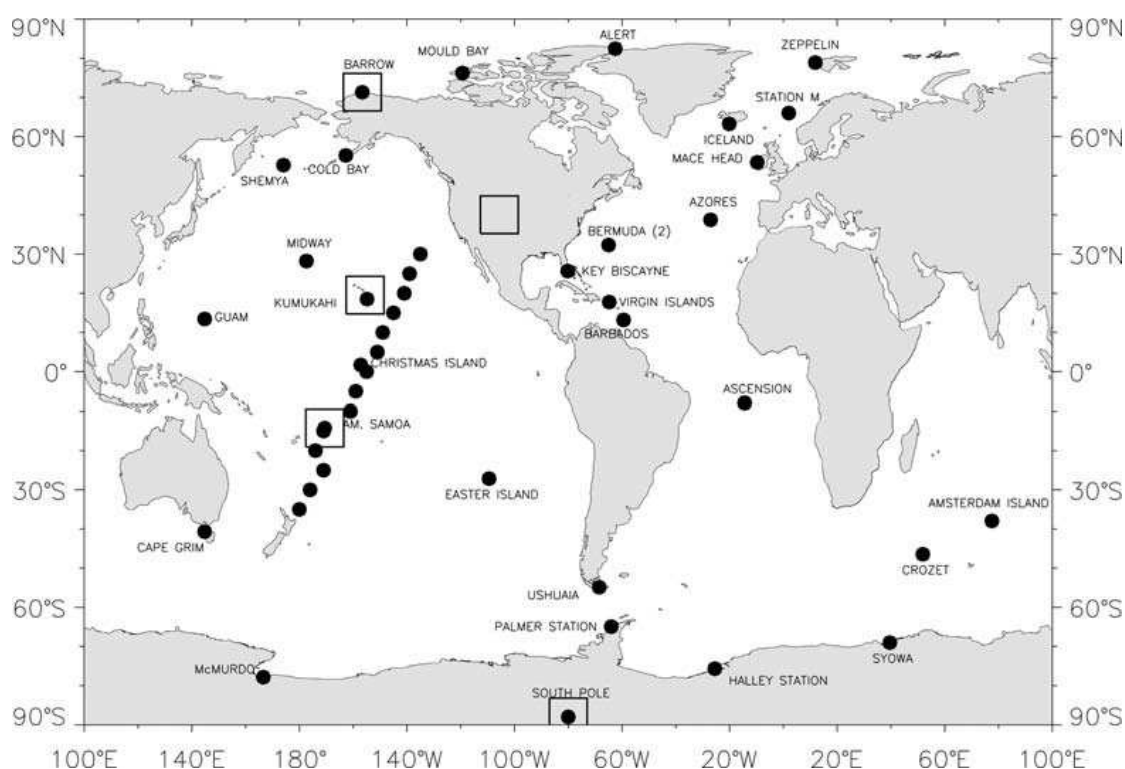


FIGURA 4.4: PONTOS DE AMOSTRAGENS DO NOAA PARA MONITORAMENTO DOS GASES DE EFEITO ESTUFA.

FONTE: Hofman *et al.* (2006).

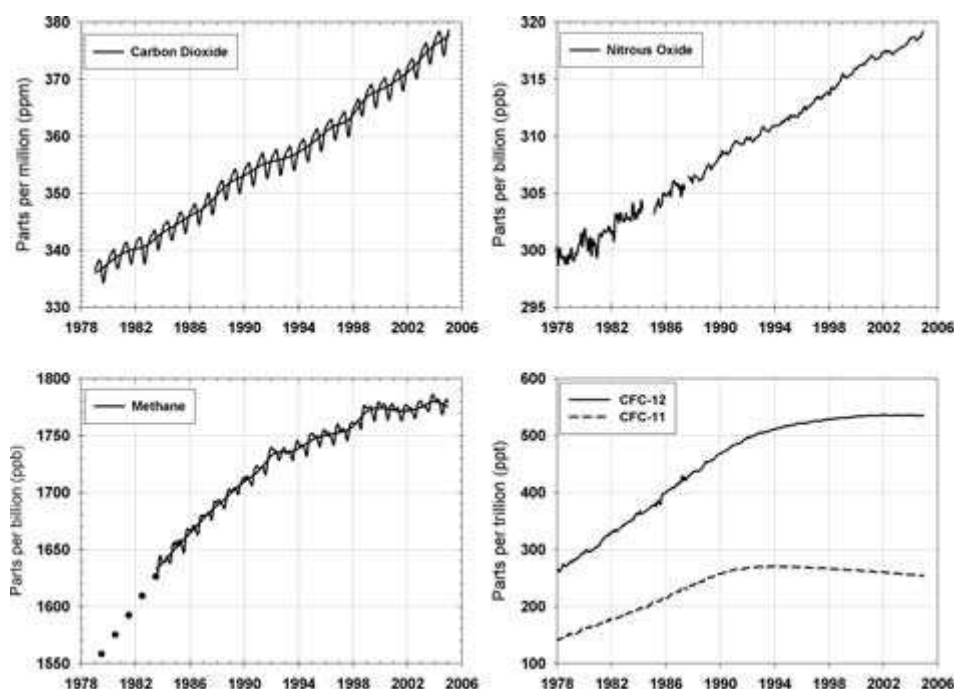


FIGURA 4.5: EVOLUÇÃO DO CRESCIMENTO DAS CONCENTRAÇÕES DE DIÓXIDO DE CARBONO, ÓXIDO NITROSO, METANO E CFC'S.

FONTE: Hofman *et al.* (2006).

Li *et al.* (1997) estudaram a dinâmica química em lagos e reservatórios presentes em Taiwan, cujo objetivo era a determinação da variação temporal e espacial, as relações entre os cátions e ânions majoritários, os fatores predominantes que controlam as entradas de agentes químicos, a susceptibilidade da acidificação dos reservatórios decorrente da pluviosidade e a determinação de diferenças entre a composição química apresentada pelos reservatórios no local de estudo com as de outras localidades ao redor do globo, analisando mais de 600 amostras de água provenientes de cerca de 120 reservatórios, concluindo que os valores das pressões parciais de dióxido de carbono dissolvidos nos reservatórios eram maiores do que aquela apresentada na atmosfera, indicando uma ativa oxidação microbiana da matéria orgânica presente nos reservatórios.

Informações adicionais sobre a descrição de processos de geração de gases em reservatórios podem ser encontradas no ANEXO A.

4.4. ESTUDOS ANTERIORES PARA DETERMINAÇÃO DE GEE EM RESERVATÓRIOS

Em estudo realizado pelo COPPE (2002) foram avaliadas as concentrações e taxas de emissão de dióxido de carbono, metano e nitrogênio molecular de alguns reservatórios hidrelétricos brasileiros, sendo os mesmos os reservatórios de Miranda, Três Marias, Barra Bonita, Segredo, Xingó, Samuel e Tucuruí. As determinações foram realizadas utilizando-se do método das taxas de emissão de gás na forma de bolhas e das câmaras de difusão. Nestes casos a idade do reservatório, área alagada e do tipo de vegetação existente no local de alagamento foram consideradas.

Os resultados com as concentrações de CO₂ são mostrados nas Tabelas 4.3 e 4.4.

TABELA 4.3: VALORES MÁXIMOS DAS TAXAS DE EMISSÃO DE CO₂ ENCONTRADOS NO ESTUDO REALIZADO PELO COPPE (2002) EM SUA PRIMEIRA CAMPANHA.

Reservatório	Prof. (m)	CO ₂ bolhas (kg/m ² /dia)	Prof. (m)	CO ₂ difuso (kg/m ² /dia)
Miranda	10,5	1,3 +- 50,7%	6	61182
Três Marias	11,5	11 +- 107%	10	10060
Barra Bonita	16	0,77	19	33424
Xingó	72	0,06	70	89203
Segredo	10	2	70	46857
Samuel	25	3,5 +- 12%	4,5	16345
Tucuruí	5	0,96 +- 51%	27	142723

FONTE: COPPE (2002).

Este estudo mostrou que a geração de gases de efeito estufa é dependente da matéria orgânica suspensa, assim como da profundidade.

TABELA 4.4: VALORES MÁXIMOS DAS TAXAS DE EMISSÃO DE CO₂ ENCONTRADOS NO ESTUDO REALIZADO PELO COPPE (2002) EM SUA SEGUNDA CAMPANHA.

Reservatório	Prof. (m)	CO ₂ bolhas (kg/m ² /dia)	Prof. (m)	CO ₂ difuso (kg/m ² /dia)
Miranda	5	0,87	5	41358
Três Marias	5	9,4	7	7,346
Barra Bonita	5	0,19	21	18831
Xingó	5	1,9	7	17239
Segredo	20	0,25	5	11336
Samuel	5	1,20	6	24283
Tucuruí	6	0,50	6	32961

FONTE: COPPE (2002).

Por fim, foram encontrados os valores médios de emissão de CH₄ e CO₂ para os reservatórios estudados, apresentados na Tabela 4.5.

TABELA 4.5: VALORES MÉDIOS DAS TAXAS DE EMISSÃO PARA AS DUAS CAMPANHAS REALIZADAS PELO COPPE (2002).

Reservatório	CH ₄ (kg/km ² /dia)	CO ₂ (kg/km ² /dia)
Miranda	154,15	4388
Três Marias	196,28	1117
Barra Bonita	20,89	3985
Segredo	8,78	2695
Xingó	40,09	6138
Samuel	104,02	7448
Tucuruí	109,36	8475

FONTE: COPPE (2002).

Pode-se observar que os valores obtidos pelo método difusivo e pelo método de captura de bolhas apresentam taxas com valores discrepantes, sendo necessário um estudo mais aprofundado sobre cada uma das técnicas.

Pelas comparações realizadas entre os reservatórios estudados, pode-se concluir que há uma grande variação entre os dados de emissão de gases de efeito estufa, o que sugeriria mais cuidado na escolha de futuros projetos por parte do setor elétrico brasileiro.

O fato de as emissões em áreas com vegetação diferente, como a floresta amazônica, caatinga ou cerrado não serem muito diferentes entre si, bem como a

relativamente baixa correlação entre as emissões e a idade do reservatório, podem estar ligados ao fato de as emissões serem devidas não só à decomposição do estoque de biomassa terrestre preexistente, mas também da matéria orgânica da bacia de drenagem à montante e da matéria orgânica internamente produzida no lago.

Em todos os reservatórios estudados, a difusão é predominante na eliminação de dióxido de carbono. Porém, como este gás faz parte do ciclo natural do carbono, foram verificadas, em algumas medições, solubilização de CO_2 pelo corpo d'água do reservatório, via fotossíntese da produção primária do lago. No caso do metano, este gás sempre é emitido tanto por bolhas quanto por difusão molecular.

Deste estudo também se pode concluir que a energia hidrelétrica não é uma fonte isenta de emissões atmosféricas, tal qual se afirmava em estudos ambientais da década de 70 e 80. O reservatório de uma hidrelétrica emite gases de origem biogênica, tais como o CO_2 e CH_4 .

4.5. MÉTODOS PARA ANÁLISE DE GASES DE EFEITO ESTUFA

Os estudos que visam a determinação de concentrações e taxas de emissão de gases de efeito estufa têm por característica a seleção de métodos conhecidos internacionalmente. Dentre as técnicas já conhecidas encontram-se a taxa de emissão de gás na forma de bolhas e a técnica da câmara de difusão como os métodos predominantes nos estudos que envolvem a determinação de gases de efeito estufa.

4.5.1. Taxa de emissão de gás (CO_2) na forma de bolhas

A determinação de taxas de emissão na forma de bolhas utiliza uma captura bastante simples, focada na utilização de funis coletores (cones de napa sintética acoplados a garrafas coletoras de gases) dispostos a aproximadamente 1 m de profundidade, Figura 4.6. Os funis permaneciam no local por 24 horas, após serem

coletadas as amostras foram encaminhadas para análises laboratoriais para determinação por cromatografia gasosa (ELETROBRAS, 2000).



FIGURA 4.6: FUNIL COLETOR DE BOLHAS ACOPLADO À GARRAFA COLETORA DE GASES.

FONTE: ELETROBRÁS (2000).

Uma descrição mais detalhada deste método de determinação de gases pode ser encontrada no ANEXO B.

4.5.2. Taxas de gás (CO_2) emitido por difusão - câmara de difusão

A determinação de gás emitido por difusão utiliza de dispositivos, Figura 4.7, que proporcionam a simulação da troca gasosa com a atmosfera mediante um período de equilíbrio, que para o estudo em questão variava de 3 a 12 minutos (ELETROBRAS, 2000).

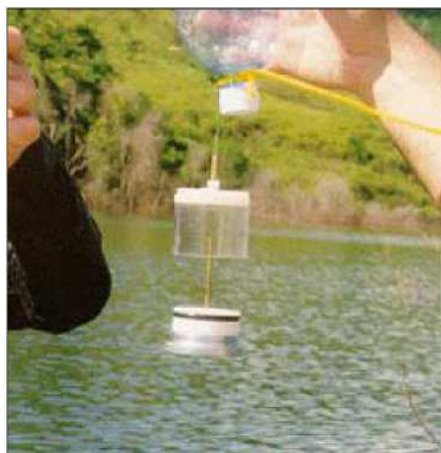


FIGURA 4.7: CÂMARA DE DIFUSÃO UTILIZADA NO CASO ESTUDADO.
FONTE: ELETROBRÁS (2000).

O uso destas câmaras visa possibilitar o cálculo das taxas de troca de gás carbônico ou metano (ELETROBRÁS, 2000).

Terminado o tempo de equilíbrio a câmara era fechada ainda submersa. O estudo mostrou que existe uma relação exponencial entre o equilíbrio e a concentração de CO_2 .

Pode-se observar que tanto o método da taxa de emissão na forma de bolhas quanto o método da taxa de gás emitido por difusão necessitam de utilização do método de determinação analítico da cromatografia gasosa para a determinação da concentração dos gases estudados, exigindo um enorme esforço logístico relativo ao transporte e coleta de amostras para sua efetivação. Neste ponto é que a proposta do presente trabalho pode se tornar vantajosa, ao eliminar a necessidade de uma técnica laboratorial para a determinação destes compostos.

Uma descrição mais detalhada deste método de determinação de gases pode ser encontrada no ANEXO C.

4.5.3. Métodos de determinação de CO₂ aquoso e gasoso

Os métodos tradicionais de determinação de especiação das formas de carbono inorgânico em solução e do dióxido de carbono na atmosfera envolvem quase sempre uma perturbação da amostra para deslocamento das reações.

Segundo Furtado (2001), para uma melhor caracterização do carbono inorgânico medido ele deve ser separado em três formas principais, sendo as mesmas: carbono inorgânico total (TCO₂ - Carbono Inorgânico Total), carbono inorgânico dissolvido (CID - Carbono Inorgânico Dissolvido) e carbono inorgânico livre (H₂CO₃ - aquoso).

A análise de carbono inorgânico livre (H₂CO₃ - aquoso) é freqüentemente realizada por *headspace*, que consiste em equilibrar um volume conhecido de amostra líquida com um volume também conhecido de ar atmosférico em um frasco fechado para posterior análise do ar atmosférico por cromatografia gasosa ou infravermelho. Nesta situação, CO₂ gerado é quantificado e o H₂CO₃ é calculado pela constante de solubilidade do gás. Já a análise de carbono inorgânico total (TCO₂), utilizando dos passos citados anteriormente, necessita que a amostra para determinação seja acidificada, convertendo desta forma, todas as formas de carbono inorgânico para H₂CO₃.

Outro método que pode ser citado para a determinação das formas inorgânicas do carbono é a titulação alcalimétrica, onde uma alíquota da amostra é titulada com uma solução fortemente acidificada ao valor de pH de uma solução de ácido carbônico. A especiação é realizada através do valor de pH e alcalinidade da amostra em conjunto com as constantes termodinâmicas (FURTADO, 2001).

A alcalinidade é geralmente considerada em relação ao pH como um parâmetro mais adequado para se determinar o caráter ácido-base de águas naturais já que não apresenta flutuações com variações transientes do conteúdo de carbono inorgânico total (ALMEIDA, 1998).

A alcalinidade total é o parâmetro normalmente calculado para se inferir a alcalinidade do bicarbonato e é obtida através de titulação de uma amostra com HCl padrão até o ponto do alaranjado de metila, ou seja, pH aproximadamente igual a 4,5, ou através da titulação potenciométrica. Torna-se importante fazer uma

caracterização básica de outros ácidos e bases fortes que possam interferir na medida de alcalinidade total de bicarbonato (ALMEIDA, 1998).

Segundo Furtado (2001), alguns aspectos em relação a estes métodos consistem em uma falta de praticidade para sua utilização *in situ* e que os mesmos devem considerar o sistema como aberto, ou seja, está em equilíbrio com a atmosfera. Desta forma, estes métodos resultam em valores falsos de H_2CO_3 e conseqüentemente em falsos valores de fluxos.

Almeida (1998) também ressalta que a utilização das equações assistentes proporcionam vários erros para o cálculo da especiação, já que em várias amostras de águas doces a concentração de ácidos orgânicos é elevada, portanto existe uma inconsistência com a definição de alcalinidade total de bicarbonato. Os valores de H_2CO_3 que são calculados em virtude do TCO_2 e das constantes termodinâmicas assumem condições de equilíbrio, ou seja, para um sistema fechado.

A abordagem de determinação pelo método descrito acima caracteriza uma superestimação dos valores de fluxos de gases para a atmosfera.

Polesello *et al.* (2006) mostraram que há forte correlação entre os métodos de determinação de carbono inorgânico total (TIC - Total Inorganic Carbon) calculado pela determinação da alcalinidade total (TAlk - Alcalinidade Total) e o carbono inorgânico total obtido através de cromatografia gasosa. A mesma forte correlação foi constatada por Park (1965) décadas antes, quando comparou a determinação indireta de dióxido de carbono total em águas do mar pelo método da alcalinidade e pela cromatografia gasosa.

Segundo Park (1965), as incertezas sobre o efeito da pressão nas constantes de dissociação do ácido carbônico na água do mar pode demonstrar que este método ainda pode não ser o melhor para uma estimativa do dióxido de carbono total em perfis verticais de água do mar.

Portanto, é possível estender este raciocínio e estas observações para corpos d'água ou reservatórios de água doce. Isso delimita uma nova abordagem na utilização destes métodos que podem ser resumidos em um estudo da magnitude da influência do efeito das pressões de altas profundidades sobre a dissociação do ácido carbônico e um estudo do acréscimo de alcalinidade causado por ácidos orgânicos em determinações de alcalinidade total, para que o mesmo possa ser subtraído dos cálculos utilizados para determinação do carbono inorgânico total.

Entretanto, deve-se ter cuidado com as medidas de carbono inorgânico total com relação à presença de dióxido de carbono dissolvido em determinações titulométricas em amostras de águas superficiais, pois a análise titulométrica não é sensível à concentração do mesmo ocasionando muitas vezes, nos estudos sobre o assunto, em desprezo de sua influência sobre os valores obtidos, sendo que o mesmo problema não ocorre com a cromatografia gasosa. Em todo caso, as determinações titulométricas podem ainda ser úteis em casos de amostras de águas profundas em virtude da pressão parcial do gás ser elevada (POLESELLO *et al.*, 2006).

4.5.4. Método condutométrico

Este método fundamenta-se na difusão de CO₂ gasoso da amostra através de uma membrana de Teflon para um fluxo de água deionizada após a injeção da amostra líquida ou gasosa por meio de injetor (FURTADO, 2001; ALMEIDA, 1998).

Neste método são necessárias intervenções para especiação do carbono inorgânico, ou seja, para se determinar o carbono inorgânico total (TCO₂) faz-se necessário a acidificação da amostra antes da etapa de injeção.

Segundo Almeida (1998), o método condutométrico tem o objetivo de minimizar as fontes de erros relativas ao cálculo da especiação do carbono inorgânico em solução (via alcalinidade), possibilitando a determinação de H₂CO₃ e de TCO₂ de forma direta, sem a necessidade de utilizar valores das constantes de equilíbrio e do pH, e ainda sem alterar o equilíbrio da amostra.

Gray (2005) ressalta a capacidade de determinação da concentração de dióxido de carbono através do uso da condutividade.

Ainda, de acordo com Gray (2005), a condutividade possui caráter linear com a concentração de compostos enquanto que o pH possui caráter logarítmico e que o eletrodo usado na determinação do potencial é notoriamente menos estável em amostras que apresentam baixa condutividade, onde essa instabilidade possui valor de desvio superior a 0,1 pH.

Light *et al.* (1995) apresentaram um método para a determinação da concentração de dióxido de carbono usando apenas a condutividade elétrica das

amostras. O método apresenta viabilidade mesmo na determinação da concentração de traços de dióxido de carbono menores que 0,05 ppm.

De acordo com Light *et al.* (1995), medidas de condutividade podem ser usadas na determinação de impurezas de amostras líquidas devido a sua exposição aos componentes naturais da atmosfera, especialmente dióxido de carbono.

No intuito de distinguir a concentração de dióxido de carbono dissolvido em amostras de água ultrapura com o objetivo de determinar distinções das impurezas metálicas ou salinas, Light *et al.* (1995) formularam um modelo numérico que pode ser utilizado faixa de temperatura ambiente de 0-75 °C, que apresentam como parâmetros a concentração de dióxido de carbono no ambiente, a Lei de Henry, os equilíbrios de dissociação, a mobilidade dos íons presentes no meio estudado e a pressão do vapor de água, cada um dos quais possuindo dependência com a temperatura.

4.6. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

4.6.1. Espectroscopia

Conforme Lima *et al.* (2009), nos últimos tempos a busca por métodos analíticos alternativos aos métodos já convencionados tem despertado o interesse de muitos pesquisadores, onde a necessidade de métodos rápidos, versáteis, confiáveis, capazes de monitoramento em tempo real de espécies de interesse ambiental, industrial e biológico tem fomentado o desenvolvimento de sensores pelos mais diversos princípios de funcionamento.

A espectroscopia no infravermelho observa as variações de energia molecular associadas às transições vibracionais devidas à absorção ou emissão de um fóton, que não é suficientemente energético para causar uma transição entre níveis eletrônicos. Ainda, visando a aplicação e a instrumentação, o espectro infravermelho é classificado em infravermelho próximo, representado comumente por near infrared (NIR - Near Infrared, 780 a 2500 nm), médio, representado comumente por mid

infrared (MID - Mid Infrared, 2500 a 50000 nm) e distante, representado comumente por far infrared (FAR - Far Infrared, 50000 a 1000000 nm) (LIMA *et al.*, 2009).

Ainda, segundo Lima *et al.* (2009), a região espectral entre o final da radiação visível e o início do infravermelho próximo é bastante profícua para a aplicação de sensores, uma vez que são poucas as espécies químicas de ocorrência natural que absorvem nesta faixa de radiação.

4.6.2. Derminação por Efeito Fotoacústico

O efeito fotoacústico foi relatado pela primeira vez em 1880, por Alexander Graham Bell (COSTA, 2006). De acordo com Barja *apud* Costa (2006), Bell percebeu este fenômeno ao observar que a incidência de luz modulada em uma superfície sólida conectada a um tubo produzia som e que a intensidade do sinal fotoacústico era influenciada pelo nível de absorção da luz pela amostra, sendo que tal fenômeno era devido ao aquecimento do ar expulso por poros do material.

O efeito consistia na condição de que parte da radiação incidente é absorvida pelo gás e então transformada em calor, o que faz com que ocorra um aumento de pressão dentro de um recipiente fechado (PEREIRA, 1981). Desta forma, uma tentativa da aplicação da técnica para a investigação de gases e vapores foi buscada, obtendo-se o nome de espectrofone para o instrumento construído para este fim e de efeito optoacústico para a geração de som pela incidência de luz sobre a amostra.

Após o desenvolvimento do microfone a espectroscopia fotoacústica tornou-se possível para várias aplicações (OLIVEIRA, 2008). A partir de 1971, com Kreuzer realizando experiências em medidas de concentrações muito baixas de gases com a utilização de um espectrofone e um laser, o efeito optoacústico passou a ser denominado também de efeito fotoacústico (PAS), para se evitar enganos com o efeito acústico-óptico usado em moduladores a laser (PEREIRA, 1981).

Segundo Ball (2006), uma das maiores vantagens da espectroscopia fotoacústica consiste no fato de que a mesma pode ser desenvolvida em qualquer uma das fases de existência substancial, ou seja, pode ser realizada sobre amostras sólidas, líquidas e gasosas, como também não necessita que a amostra sofra uma

preparação elaborada, não necessitando ser dissolvida em algum solvente ou em alguma matriz de estado sólido. A espectroscopia fotoacústica pode ainda, em relação a gases, utilizar fontes de intensidade luminosa muito alta, como lasers, o que permite a detecção de quantidades muito pequenas de um gás, na escala de grandeza de partes por trilhão (ppt).

4.6.3. Aplicações do Efeito Fotoacústico

As aplicações do efeito fotoacústico em espectroscopia são inúmeras, a Tabela 4.6 apresenta pesquisas que foram realizadas com a utilização da espectroscopia fotoacústica no intuito de demonstrar a variabilidade aplicacional do método.

TABELA 4.6: EXEMPLOS DE PESQUISAS REALIZADAS COM A ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA.

Título da pesquisa	Autor	Ano
Ultralow gás concentration infrared absorption spectroscopy	Kreuzer	1971
Thin-layer chromatography and photoacoustic spectrometry	Rosencwaig & Hall	1975
Espectroscopia fotoacústica em gases na região dos 10 μm	Pereira	1981
Estudo da indução fotossintética através da técnica fotoacústica: efeitos de saturação e fotoinibição	Barja	1996
Estudo de emissões de COV's por materiais usados em interiores de edifícios	Silva	2000
Proposta de caracterização fotoacústica do nível de oleosidade da pele	Costa	2006
Distinção de espécies e castas de formigas com a técnica FTIR - PAS	Izida	2007
Determinação das propriedades térmicas e ópticas do semicondutor CdTe por espectroscopia fototérmica	Oliveira	2008
Análise fotoacústica da cinética de penetração do fármaco cordia verbenácea dc. na pela humana	Carvalho, Santos & Barja	2009

Barja (1996) ainda salienta diversas pesquisas na área da biologia, citando a observação de estresse hídrico e estudos de desidratação em folhas, estudo do perfil de profundidade das folhas vegetais, análise da ação de herbicidas em plantas, estudo do efeito da toxidez metálica em plantas, medidas de evolução de oxigênio e energia armazenada em folhas. Não obstante ser de ampla versatilidade há uma predominância do uso da técnica fotoacústica para o estudo das propriedades de semicondutores, na fase sólida.

De acordo com Kuusela *et al.* (2009), por muito tempo o sensor utilizado em sistema de espectroscopia fotoacústica veio a ser o microfone condensador, porém a pequena diferença de configuração entre a membrana flexível e o eletrodo fixo não pode ser reduzido além de um determinado nível, assim, reduzindo a sensibilidade do microfone gerando um amortecimento significativo. No intuito de tornar o método mais sensível, muitas implementações com diferentes dispositivos foram feitas, onde as maiores sensibilidades foram obtidas até o momento com um microfone de cantilever, cujo deslocamento é determinado através de interferometria.

O estudo feito pelos autores *op cit.* utilizou um microfone de cantilever, pelos motivos mencionados acima, adotando como fonte de radiação LED's infravermelhos com 3,4 microns, 4,2 microns e 7 microns em virtude absorção relativa de algumas das substâncias estudadas, sendo os mesmos o metano, dióxido de carbono e dióxido de enxofre (Figura 4.8).

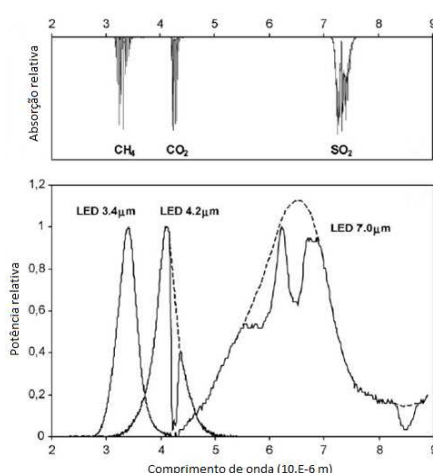


FIGURA 4.8: ABSORÇÃO RELATIVA DOS COMPOSTOS ESTUDADOS E COMPARAÇÃO COM O ESPECTRO DE EMISSÃO DOS LED's SELECIONADOS.
FONTE: Kuusela *et al.* (2009).

Na Tabela 4.7 são apresentados alguns limites de detecção para os gases teste utilizados.

TABELA 4.7: LIMITES DE DETECÇÃO PARA OS GASES UTILIZADOS NOS TESTES CONDUZIDOS COM O MICROFONE DE CANTILEVER (TEMPO DE MEDIÇÃO DE 1 s).

Gás	Limite de detecção (PPM)	Componente ativo do LED	Faixa de emissão (μm)
CH ₄	26	InAs	3,1-3,5
CO ₂	11	InAsSb	4,2-4,4
C ₃ H ₈	6	InAs	3,1-3,5
C ₃ H ₈	330	InSb	6,5-7,5
SO ₂	620	InSb	7,1-7,6

FONTE: Kuusela *et al.* (2009).

Observa-se que os limites de detecção ficam situados entre alguma dezenas e algumas centenas de ppm's o que demonstra a sensibilidade de um método não-destrutivo. No entanto, o efeito fotoacústico não foi ainda devidamente explorado para a determinação de dióxido de carbono em reservatórios, resultando em uma possível alternativa metodológica para o monitoramento deste gás.

4.7. SENSORES

Os sensores são dispositivos que possibilitam a medida de grandezas relacionadas ao objeto de estudo. Normalmente consistem em um sinal elétrico obtido pela alteração de alguma característica componente do corpo do instrumento. As principais vantagens proporcionadas pelo uso de sensores é a facilitação na obtenção de um conjunto maior de dados, menor tempo de leitura quando comparado com outros métodos analíticos e possibilidade de portabilidade.

De acordo com Ponzoni (2007), não há sensor que selecione de forma única determinado gás, que tal seletividade requer o uso de instrumentos que empregam técnicas analíticas para a identificação dos compostos para fins de comparação.

Tais instrumentos requerem mão-de-obra qualificada, além de possuírem custo elevado, grandes dimensões e um tempo de resposta lento.

Segundo Chou (2000) os tipos de sensores para gases são:

- a) Eletroquímicos;
- b) Catalíticos de gases combustíveis;
- c) Infra-vermelhos;
- d) Fotoionização;
- e) De estado sólido.

Os sensores eletroquímicos são geralmente constituídos de diferentes elementos, como eletrodos de detecção, composição do eletrólito e porosidade das membranas (PONZONI, 2007).

De acordo com Chou (2000), o sensor eletroquímico apresenta sinal elétrico quando o gás ao entrar no corpo do sensor reage com a superfície do eletrodo envolvendo um mecanismo de oxidação e redução. Um dos principais fatores intervenientes na aplicação desta tipologia de sensor vem a ser a temperatura.

Os sensores catalíticos de gases combustíveis servem de forma específica para a detecção de gases utilizados como combustíveis. Estes sensores utilizam o efeito conhecido como termo-resistência elétrica para detectar mudanças nos valores da condutividade elétrica do meio suporte, esta variação de temperatura é induzida ao se utilizar um agente catalítico para reduzir a temperatura de ignição, ou temperatura de queima, do gás a ser monitorado (CHOU, 2000). Nesta tipologia de sensores o principal material utilizado é a platina, por apresentar além de propriedades químicas condizentes com a aplicação deste sensor, possui resistência à corrosão e pode manter-se estável por longos períodos de tempo, invariavelmente à temperatura aplicada.

De acordo com Ponzoni (2007) existem inúmeros fatores que podem afetar a confiabilidade do sinal dos sensores catalíticos, entre eles os principais são:

- a) Contaminação do catalisador (substâncias químicas que causam a perda da sensibilidade do sensor por afetarem o rendimento do catalisador, provocando posteriormente a sua inviabilização);

- b) Inibidores do sensor (substâncias químicas que inibem a atuação do catalisador afetando temporariamente o funcionamento do sensor);
- c) Deterioração do sensor (a inviabilização pode ocorrer devido a longos períodos de exposições a concentrações de gases que superem a faixa de aplicação ou pelo aquecimento excessivo do corpo do sensor).

Os sensores infra-vermelhos possuem como principal vantagem o fato de que o corpo receptor do sinal não interage diretamente com o gás a ser monitorado, mas com o feixe de radiação incidente que interage com as moléculas do gás.

O princípio de detecção infra-vermelha considera apenas uma pequena porção do espectro eletromagnético, sendo que o fator que determina a quantidade de pontos a serem analisados é a complexidade do composto em estudo, em geral quanto mais átomos formam uma molécula uma faixa maior de absorção será constatada (PONZONI, 2007). Quando a radiação interage com as moléculas parte da energia é absorvida pelo composto, tendo então seu nível energético elevado (ou seja, aumentam seu grau de vibração), assim, esta vibração ocasiona um aumento na temperatura que gera uma resposta proporcional à concentração do composto estudado (CHOU, 2000).

Os sensores de gases por fotoionização utilizam de outra faixa de radiação, bastante energética, a faixa da radiação ultravioleta. Segundo Ponzoni (2007) um par de eletrodos fica próximo à fonte de radiação ultravioleta e conforme as moléculas do composto em estudo são excitadas, pelo efeito de ionização, elétrons livres são coletados pelos eletrodos resultando em uma corrente proporcional à concentração do composto estudado.

Chou (2000) apresenta que o principal fator de preocupação em relação a esta tipologia de sensor é a freqüente limpeza da fonte de radiação ultravioleta, o curto tempo de vida da fonte de radiação ultravioleta e a susceptibilidade do sensor em relação à umidade.

Os sensores de estado sólido atuam absorvendo o composto na superfície do sensor, o que gera uma alteração na resistência elétrica do material. Como o material que compõe o sensor de estado sólido não é consumido no processo o tempo de vida é bastante longo. Um sensor de estado sólido consiste em uma combinação de óxidos metálicos de transição e um filamento de aquecimento com a

função de regular a temperatura do sensor. Os óxidos metálicos possuem a capacidade de dissociar os compostos objetos de monitoramento quando os mesmos entram em contato, gerando uma transferência de elétrons (CHOU, 2000).

4.7.1. Sensores para CO₂ disponíveis comercialmente

Comercialmente existem algumas opções para a determinação de concentrações de dióxido de carbono, muitos utilizando como princípio de funcionamento a absorção de radiação infra-vermelha pelo composto. Há ainda a determinação através de sensores de base semicondutora e através de eletrólitos específicos para os compostos que se deseja monitorar.

Como exemplos podemos citar o CO2 Engine K33, apresentado na Figura 4.9, da empresa SenseAir. O mesmo baseia-se na absorção de radiação infra-vermelha próxima (NIR) pelo dióxido de carbono medindo uma faixa de 400 ppm até concentrações de 30% de dióxido de carbono, possuindo baixo consumo de energia, intervalos de medição de 30 segundos até 60 minutos e estabilidade a longo prazo. Há também, nesta mesma linha de funcionamento, o sensor C20, apresentado na Figura 4.10, da empresa GSS, apresentando até quatro leituras por minuto, tendo baixo consumo de energia, medindo concentrações de até 10% de dióxido de carbono.



FIGURA 4.9: SENSOR COMERCIAL CO₂ ENGINE K33.

FONTE: www.co2meter.com.



FIGURA 4.10: SENSOR COMERCIAL C20.

FONTE: www.directindustry.es.

Os sensores através de eletrólitos têm como principais características uma longa vida útil e alta sensibilidade. O princípio de funcionamento consiste no fato de que os eletrodos quando submersos em uma solução eletrolítica comum podem sofrer reações de oxidação ou redução para compostos específicos, alterando assim o potencial entre os eletrodos em relação a um sinal base, usado como referência. Como exemplo deste tipo de sensor se pode citar o MG811 (Hanwei Electronics Co.) apresentado na Figura 4.11. As características deste sensor são apresentadas na Tabela 4.8.

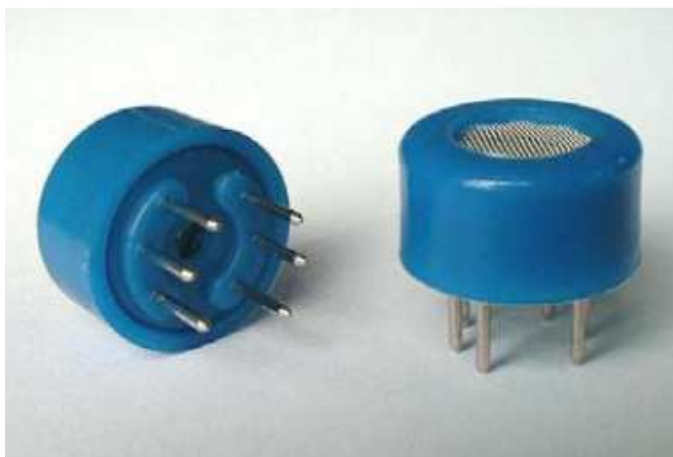


FIGURA 4.11: SENSOR COMERCIAL MG811.

FONTE: Hanwei Electronics Co. Datasheet MG811.

TABELA 4.8: ESPECIFICAÇÕES DO SENSOR MG811 (TRADUÇÃO DO AUTOR).

Modelo Número	MG811
Gás	Dióxido de carbono
Faixa típica de detecção	350-10000 ppm
EMF – Força eletromotriz	30-50 mV
Vh – Tensão de aquecimento	6 +- 0,1% V
Rh – Resistência do aquecimento	30 +- 5% Ω
Ih – Corrente de aquecimento	200 mA
Ph – Potência do aquecimento	1200 mW
Temperatura de operação	-20-+50 °C

FONTE: Hanwei Eletronics Co. Datasheet MG811.

As reações existentes dentro do sensor MG811 são:

- a) Reação catódica: $2Li + CO_2 + \frac{1}{2}O_2 + 2e \rightarrow Li_2CO_3$;
- b) Reação anódica: $2Na + \frac{1}{2}O_2 + 2e \rightarrow Na_2O$;
- c) Reação global: $Li_2CO_3 + 2Na \rightarrow Na_2O + 2Li + CO_2$.

Um exemplo de sensor de estado sólido é o sensor TGS-4161, da empresa Figaro, que pode ser classificado como um eletrólito sólido que se comporta como um dispositivo baseado em semicondutores, apresentado na Figura 4.12. A Tabela 4.9 apresenta as características do sensor TGS-4161.

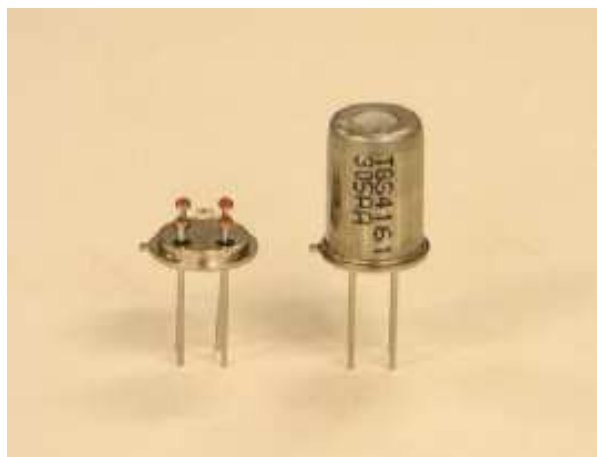


FIGURA 4.12: FOTO DO SENSOR COMERCIAL.

FONTE: Figaro Inc. Datasheet TGS-4161.

TABELA 4.9: ESPECIFICAÇÕES DO SENSOR TGS-4161 (TRADUÇÃO DO AUTOR).

Modelo Número	TGS-4161
Elemento sensetivo	Eletrólito sólido
Gás	Dióxido de carbono
Faixa típica de detecção	350-10000 ppm
Rh – Resistência do filamento	70 Ω
Ih – Corrente do filamento	50 mA
Ph – Consumo de potência do filamento	250 mW
EMF – Força eletromotriz	220-490 mV em 350 ppm CO ₂
Δ EMF – Sensibilidade	44-72 mV
Vh – Diferença de potencial do filamento	5 V
Tempo de resposta	1,5 min
Precisão da medida	20% em 1000 ppm CO ₂
Alimentação do circuito	5 V

FONTE: Figaro Inc. Datasheet TGS-4161.

Observa-se o tempo de resposta relativamente longo para a estabilização do sinal fornecido pelo sensor.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

O método analítico escolhido para a comparação foi a titulometria alcalimétrica, também conhecida como alcalimetria, em virtude da possibilidade da mesma ser efetuada no local de estudo. Para a calibração dos equipamentos foi utilizada a metodologia utilizada para a calibração do TOC - Carbono Orgânico Total, utilizando a solução padrão de carbono inorgânico (não volátil).

A obtenção dos parâmetros adicionais foi realizada com o auxílio de uma sonda multiparâmetros. A análise fotoacústica na região da radiação infra-vermelha foi realizada utilizando os equipamentos disponíveis na sala escura (própria para espectroscopia) do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná. A análise espectral dos LED's e da lâmpada espectral de dióxido de carbono foi feita utilizando-se do espectrômetro Ocean Optics Red Tide, também disponível no Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná. A fração do trabalho referente ao desenvolvimento de circuitos eletrônicos utilizou o osciloscópio portátil DSO Nano v.2.

Desta forma, o presente capítulo apresenta as técnicas a serem efetivadas e a gama instrumental necessária para a concepção, identificação e aplicação das técnicas alternativas, assim como a área de testes onde as amostras eram coletas por meio de uma garrafa coletora de Van Dorn.

5.1. PROCEDIMENTOS PARA PREPARAÇÃO DO PADRÃO DE CARBONO INORGÂNICO

De acordo com o manual do TOC-V_{CPH}, da SHIMADZU, a solução de carbono inorgânico é produzido da forma apresentada a seguir.

Padrão CI - Carbono Inorgânico: pesar 0,305g de bicarbonato de sódio (p.a), previamente seco por 2 horas em um dessecador e 0,441 g de carbonato de sódio, previamente seco a 280-290 °C por 1 hora e resfriado em um dessecador. Transferir para um balão volumétrico de 100 mL e dissolver em água deionizada. Aferir para 100 mL. A concentração teórica desta solução é de 1000 mg C/L.

A escolha pelo padrão de carbono inorgânico ao invés do padrão de carbono total se deve ao fato de que o mesmo não é volátil, permitindo um melhor controle da real concentração presente nas amostras de diluições e concentrações necessárias para o estudo. Desta forma foram determinadas diluições e concentrações para a calibração dos métodos, constantes na Tabela 5.1.

TABELA 5.1: DILUIÇÕES E CONCENTRAÇÕES DO PADRÃO DE CARBONO INORGÂNICO PARA CALIBRAÇÃO DOS MÉTODOS.

Diluição (D)/Concentração (C)	Concentração de carbono inorgânico (mg/L)
C1	4000
C2	2000
C3	1000
D1	500
D2	250
D3	125

5.2. DETERMINAÇÃO DA ALCALINIDADE TOTAL

A alcalinidade total foi determinada seguindo metodologia descrita no Standard Methods. Basicamente o método consiste em duas titulações com ácido sulfúrico sendo que os pontos finais são determinados visualmente pela mudança de coloração de dois indicadores. A primeira titulação consiste na quantificação do íon carbonato em pH 8,3 (mudança de vermelho para incolor). A segunda titulação corresponde à quantificação do íon bicarbonato, sendo o pH final 4,3 (mudança de amarelo para laranja).

Os cálculos para a determinação da concentração em relação ao agente indicador utilizado são regidos pelas Equações 5.1, 5.2 e 5.3 a seguir.

a) Alcalinidade à fenolftaleína (em CaCO_3):

$$\text{Alcalinidade}_{\text{fenolft.}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = Vg \cdot 10 \cdot Fc \quad (5.1)$$

onde Vg = volume (mL) de H_2SO_4 0,02 N gasto com a amostra e Fc = fator de correção do H_2SO_4 0,02 N.

b) Alcalinidade total (em CaCO_3):

$$\text{Alcalinidade}_{total} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = Vg \cdot 10 \cdot Fc \quad (5.2)$$

onde Vg = volume (mL) de H_2SO_4 0,02 N gasto com a amostra e Fc = fator de correção do H_2SO_4 0,02 N.

c) Alcalinidade ao metilorange (em CaCO_3):

$$\text{Alcalinidade}_{metilorange} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \text{Alcalinidade}_{total} - \text{Alcalinidade}_{fenolf.} \quad (5.3)$$

5.3. MEDIDAS DE pH, TURBIDEZ, CONDUTIVIDADE, OXIGÊNIO DISSOLVIDO E TEMPERATURA

A determinação de parâmetros adicionais, sendo os mesmos pH, temperatura, condutividade, turbidez e oxigênio dissolvido, foi feita utilizando-se uma sonda multiparâmetro da Horiba, Figura 5.1.



FIGURA 5.1: SONDA MULTIPARÂMETRO UTILIZADA PARA A DETERMINAÇÃO DE pH, TEMPERATURA, CONDUTIVIDADE, TURBIDEZ E OXIGÊNIO DISSOLVIDO.

FONTE: www.horiba.com/br/process-environmental/products/water-quality-measurement/details/u-50-multiparameter-water-quality-checker-368/.

Sabe-se que a distribuição química do sistema carbonato possui como interferentes o potencial hidrogeniônico (que atua na própria espécie química) e a temperatura (que atua diretamente na solubilidade) da espécie química.

A turbidez interfere sobremaneira em métodos de base espectroscópica e apresenta papel determinante no processo de calibração dos métodos que devem ser efetuados em meio líquido.

Para a produção de padrões de turbidez foi utilizada a formazina, que possui teoricamente 400 NTU, conforme segue:

- a) Em um balão volumétrico de 100 mL diluir 1 g de sulfato de hidrazina;
- b) Em um balão volumétrico de 100 mL diluir 10 g de hexametilotetramina;
- c) Em um balão volumétrico misturar 5 mL da solução de sulfato de hidrazina e 5 mL da solução de hexametilotetramina;
- d) Aguardar 24 horas em temperatura próxima dos 25 °C.

5.4. DETERMINAÇÃO DE CO₂ POR ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

A análise para a aplicação do método fotoacústico na determinação de dióxido de carbono em um equipamento voltado para o campo foi feita através da montagem experimental comumente apresentada em estudos de caracterização fototérmica conforme revisão de bibliografia (KREUZER (1971), ROSENCWAIG e HALL (1975), PEREIRA (1981), BARJA (1996) e OLIVEIRA (2008)).

Para tanto foram utilizados um monocromador automatizado com motor de passo (Figura 5.2), um *chopper* mecânico para a modulação do sinal (Figura 5.3) e um amplificador síncrono (lock-in), apresentado na Figura 5.4, para a captação do sinal proveniente do microfone de eletreto.



FIGURA 5.2: MONOCROMADOR UTILIZADO PARA O ESTUDO DA VIABILIDADE DA APLICAÇÃO DO MÉTODO FOTOACÚSTICO.



FIGURA 5.3: CHOPPER MECÂNICO UTILIZADO PARA A MODULAÇÃO DA RADIAÇÃO PROVENIENTE DO MONOCROMADOR.



FIGURA 5.4: AMPLIFICADOR SÍNCRONO UTILIZADO PARA A CAPTAÇÃO DO SINAL PROVENIENTE DO MICROFONE DE ELETRETO.

Eventualmente foi necessária a utilização de uma lente convergente do feixe proveniente do monocromador para melhora da qualidade do sinal.

Contudo deve-se observar que a qualidade do sinal fotoacústico também é dependente da frequência de modulação utilizada para a excitação do gás em estudo e da possibilidade de uso de uma câmara fotoacústica ressonante à vacuo externo.

5.5. ANÁLISE ESPECTRAL DO CO₂ E LED's

A determinação dos espectros de dióxido de carbono e LED's necessitam ser feitos para a obtenção de bandas/faixas de concordância/sobreposição espectral. Esta determinação é de supra importância para a escolha das fontes de radiação a serem utilizadas em cada um dos métodos de forma a serem aplicáveis ao objeto de estudo proposto.

Objetivando-se uma otimização no processo de análise dos espectros procurou-se um espectrômetro de menores dimensões e cuja produção de dados fosse mais rápida. Essa abordagem também torna possível a viabilização de concepções sem a necessidade de montagens dos circuitos para verificação dos mesmos que ocasionariam maior custo e um problema logístico e prático de implementação bastante grande.

Os espectros foram obtidos com o auxílio do espectrômetro Ocean Optics Red Tide, Figura 5.5.



FIGURA 5.5: ESPECTRÔMETRO OCEAN OPTICS REDTIDE.

FONTE: www.oceanoptics.com/Products/usb650

Este espectrômetro possui um software interfaceado que auxilia na obtenção dos espectros em formatos possíveis de serem manipulados posteriormente, denominado de SpectraSuite.

O espectrômetro USB650 Red Tide é um equipamento de laboratório óptico de baixo custo e pequenas dimensões que possibilita o estudo em uma faixa eletromagnética de 350 a 1000 nm com um detector de 650 pixels de CCD, configurando um ponto de detecção por nanômetro. As características do mesmo são apresentadas na Tabela 5.2.

TABELA 5.2: ESPECIFICAÇÕES DO USB650 RED TIDE SPECTROMETER

Modelo Número	USB650 Red Tide Spectrometer
Dimensões (em mm)	89,1 x 63,3 x 34,4
Massa (em g)	190
Tipo de detector	CCD linear de silício em série
Quantidade de pixels	650
Dimensões do pixel (em μm)	14 x 200
Sensitividade	75 fótons/contador em 400 nm
Faixa de radiação analisável (em nm)	350-1000
Resolução óptica	Aproximadamente 2 nm
Razão sinal-ruído	250:1
Tempo de integração	3 ms a 65 s (15 s típico máximo)
Linearidade corrigida	>99,8 %

FONTE: Ocean Optics Datasheet USB650 Red Tide Spectrometer.

O mesmo utiliza de um detector linear de silício composto por 650 pontos de amostragem dispostos em série após um dispositivo de espalhamento da radiação incidente como uma rede de difração.

As redes de difração são utilizadas para determinar a composição espectral de radiação incidente pela variação da intensidade da radiação difratada, apresentado um máximo principal para cada comprimento de onda dependendo do ângulo de visualização (SHARMA, 2006).

5.6. CIRCUITOS ELETRÔNICOS E HARDWARE

Os circuitos desenvolvidos para o trabalho em questão contemplaram a captação do sinal do microfone de eletreto, a captação dos sinais de transmissão da colorimetria, a filtragem dos sinais (se necessário), a necessidade de um choppeamento eletrônico dos LED's e a mudança operacionalmente flexível dos LED's selecionados.

Para a execução do trabalho foi escolhido o desenvolvimento modular dos circuitos necessários, ou seja, cada função foi desenvolvida separadamente para depois ser agregada em um circuito maior. Isso minimizaria os problemas decorrentes da falta de compatibilidade do sistema em caso de mudanças extremas ou diferenças de alimentação.

A prioridade do desenvolvimento dos circuitos foi a eletrônica analógica, posteriormente, quando do desejo de transformar os aparatos em métodos comercialmente viáveis a aplicação da eletrônica digital para facilitação do uso dos aparelhos por operadores não experientes deverá ser levada em consideração.

Para uma facilitação operacional da concepção dos circuitos eletrônicos e do hardware necessários para o estudo foi adquirido um osciloscópio portátil.

5.7. PROPAGAÇÃO DE ERROS

A determinação do erro instrumental dos aparatos pode ser feita levando-se em consideração a propagação do erro das variáveis independentes e das constantes envolvidas na observação de cada valor. Essa propagação é determinada de acordo com a Equação 5.4. Os valores dos erros, ou também denominadas incertezas, $\sigma(x_i)$ e $\sigma(f(x_i))$ são positivas por definição, assim, deve sempre ser considerada a raiz positiva de $\sigma(f(x_i))^2$ (VUOLO, 1996).

$$\sigma(f(x_i)) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f(x_i)}{\partial x_i}\right)^2 \sigma(x_i)^2} \quad (5.4)$$

Ou seja, o erro é dependente das derivadas parciais em relação a cada variável independente x_i e constantes considerando-se seu erro primário de determinação $\sigma(x_i)$. O erro relativo às constantes deve ser considerado como um grau de grandeza menor do que o valor obtido com a determinação habitual. Desta forma, os erro σ a ser considerado para a tensão é de $5 \cdot 10^{-4}$ V, $5 \cdot 10^{-2}$ para o sinal de integração obtido do sinal acústico, $5 \cdot 10^{-5}$ para as condutividades molares e constantes de dissociação e de fugacidade e de $5 \cdot 10^{-4}$ para o pH.

5.8. TESTE DE SIGNIFICÂNCIA

A comparação de uma técnica alternativa com a titulação alcalimétrica deve ser regida, principalmente, sob aspectos estatísticos, desta forma, foi escolhido o teste t de Student para a comparação dos resultados e determinação de existência, ou não existência, de diferenças significativas.

Para a aplicação deste teste estatístico se faz necessário a consideração de que ambas as técnicas possuem distribuição gaussiana, ou distribuição normal, em relação a sua repetibilidade e determinação de valor verdadeiro (MOTTA e WAGNER, 2003). A aplicação do teste t de Student pode ser feita considerando as Equações 5.5 e 5.6.

$$t = \frac{\overline{xa} - \overline{xb}}{\sqrt{s_0^2 \left(\frac{1}{na} + \frac{1}{nb} \right)}} \quad (5.5)$$

onde \overline{xa} é a média do método A, \overline{xb} é a média do método B, e o denominador é o erro-padrão da diferença, sendo composto por s_0^2 que é a média ponderada das variâncias e pelo número de observações dos métodos A e B, representados por na e nb , respectivamente.

$$s_0^2 = \frac{(na-1) \cdot s_a^2 + (nb-1) \cdot s_b^2}{na+nb-2} \quad (5.6)$$

onde na e nb são o número de observações dos métodos A e B e s_a^2 e s_b^2 são as variâncias dos métodos A e B.

5.9. ÁREA DE TESTES

A área de testes corresponde à represa Vossoroca, pertencente à bacia do rio São João, apresentada na Figura 5.6. O rio São João passa pelas cidades de Tijucas do Sul, São José dos Pinhais, parte de Curitiba até a sua foz na Baía de Guaratuba, litoral do Paraná. Este rio atravessa regiões urbanas e áreas com cobertura vegetal abundante, com predomínio de floresta tropical. O reservatório em estudo está localizado na região norte do município de Tijucas do Sul. Grande parte da área de cobertura do reservatório está inserida na Área de Preservação Ambiental de Guaratuba.

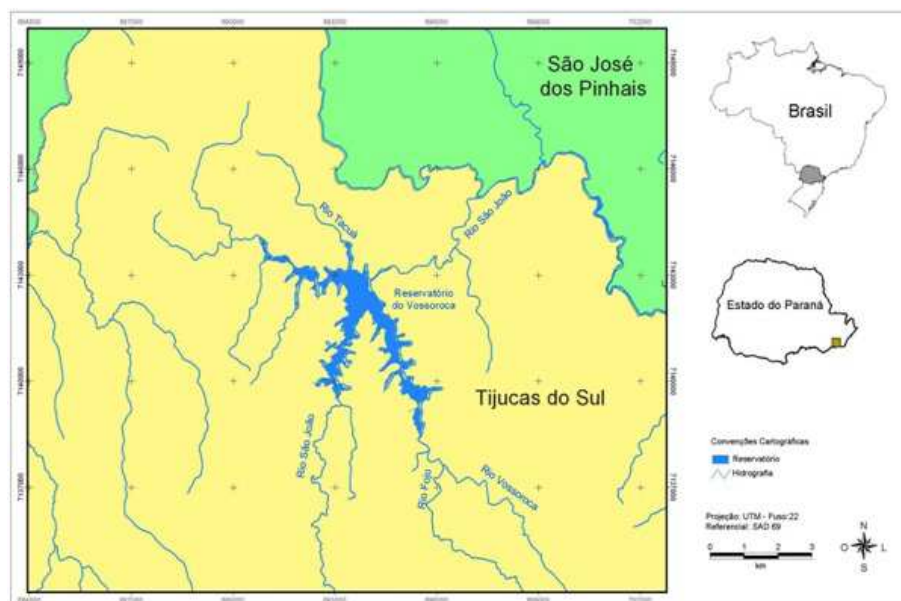


FIGURA 5.6: RESERVATÓRIO VOSSOROCA E HIDROGRAFIA LOCAL.
 FONTE: Souza (2011).

A represa da Vossoroca faz parte da bacia hidrográfica do rio São João e apresenta como principais corpos d'água formadores os rios São João, Vossoroca e Fojó. O reservatório foi construído na década de 40, abrange uma área de 330 ha e tem como função principal regularizar a vazão para a usina hidrelétrica de Chaminé, situada a 7,1 km à jusante, com capacidade de 18 MW, localizada na margem esquerda do Rio São João.

A região de estudo se localiza no primeiro planalto paranaense, apresenta clima classificado como subtropical úmido com verões quentes e invernos com geadas. A precipitação anual é de 1800 a 2000 mm e a altitude local corresponde a 850 m. O tipo de solo predominante é o Cambissolo na porção sul do reservatório, Podzólico vermelho-amarelado em regiões ao norte e Latossolo vermelho-amarelo ao leste da represa (SILVEIRA, 2005). Segundo Silveira (2005), a vegetação ao entorno da represa Vossoroca compreende em grande parte Floresta Ombrófila Mista Montana.

À montante da represa, o rio São João tem sua trajetória por áreas rurais do município de Tijucas do Sul e São José dos Pinhais. Naquele, encontra-se áreas essencialmente agrícolas com destaque para produção de milho, feijão e hortaliças. O manejo das culturas é realizado de forma tradicional, com uso intensivo de

agrotóxicos (HASS e MINE, 1999). O uso e ocupação do solo na região do reservatório Vossoroca corresponde, de acordo com Silveira (2005), a silvicultura com predominância de *Pinus ssp.*, agricultura com áreas de cultivo de banana, culturas diversas, pecuária entre outros e ainda Floresta em estágio avançado e intermediário de sucessão vegetal, sendo a primeira pouco alterada e a segunda, alterada e bem recomposta.

O reservatório Vossoroca, localizado no município de Tijucas do Sul, situa-se sobre uma rodovia que liga a região Sul à região Sudeste do Brasil. A represa está inserida em uma área de preservação, APA - Área de Proteção Ambiental de Guaratuba, no entanto, considera-se a possibilidade da presença de compostos orgânicos tóxicos originados pelo intenso tráfego da rodovia, que introduz na represa, por meio de deposição aérea, compostos derivados do petróleo, tais como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e alifáticos (SOUZA, 2011). Outras fontes de compostos orgânicos no local de estudo são as atividades agrícolas que ocorrem no percurso do rio São João, à montante da represa.

A área de testes é considerada um ponto turístico e recebe pescadores amadores. O lago artificial abriga diversas espécies de peixes, sendo as mais comuns lambaris, *black bass* e traíras. No verão, devido às chuvas, o nível das águas é mais elevado sendo comum a presença de bagres, tilápias e carás.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados mostram a obtenção de circuitos funcionais para a determinação e viabilização das técnicas propostas. A obtenção dos espectros do dióxido de carbono e LED's, a calibração dos equipamentos e verificação de sua viabilidade. Logo, nas próximas seções serão apresentadas as abordagens em relação à obtenção do espectro fotoacústico, dos espectros dos LED's, dos espectros dos indicadores hidrogeniônicos e turbidez (simulada pela formazina), os motivos que levaram à concepção do sensor acústico e sensor de absorção, o desenvolvimento dos sensores colorimétricos e a implementação de um sensor comercial de CO₂.

A seqüência de apresentação aborda, em ordem cronológica, as etapas que foram desenvolvidas para a concepção de cada sistema de determinação de dióxido de carbono, tendo início pelo método fotoacústico.

Ressalta-se que foram as dificuldades envolvidas na implementação da técnica fotoacústica que contribuíram para as idéias subseqüentes e proporcionaram a concepção de outros sensores e técnicas alternativas de determinação.

6.1. ESPECTRO DO DIÓXIDO DE CARBONO

A determinação do espectro do dióxido de carbono para a faixa de radiação acima de 1 micron foi obtida na literatura (Figura 6.1) e posteriormente determinada de forma experimental.

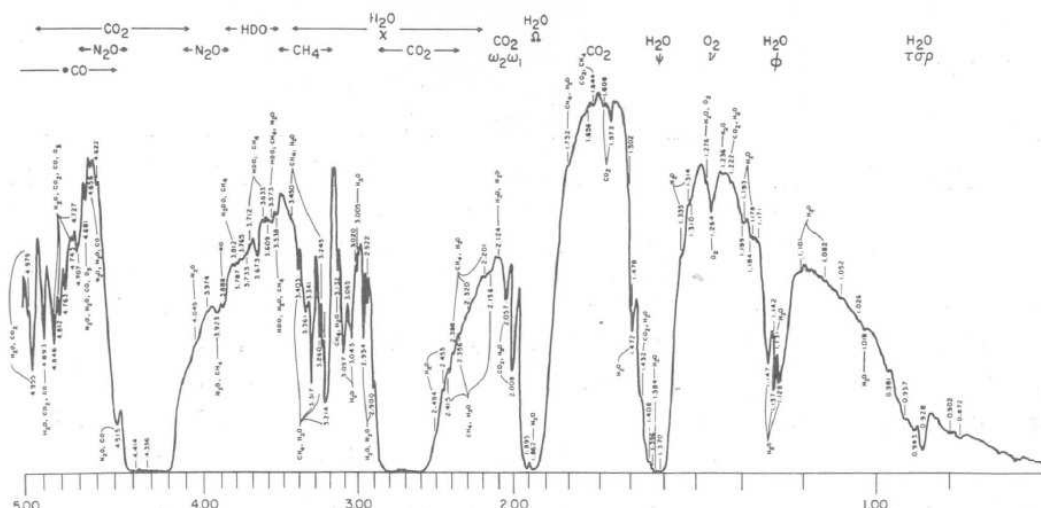


FIGURA 6.1: ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO DA COMPOSIÇÃO NORMAL DA ATMOSFERA.

FONTE: Lide (1996).

Pode-se observar pelo espectro apresentado na Figura 6.1 que há picos específicos para o dióxido de carbono na região de 1000 a 2000 nm, sendo esta a faixa explorada pela espectroscopia fotoacústica. Também foram realizados espectros para a determinação de faixas de aplicação na espectroscopia do visível para o dióxido de carbono. Estes espectros foram obtidos em laboratório com o uso de uma lâmpada espectral de dióxido de carbono, pois não existem na literatura. Esta faixa de radiação é importante, pois o custo de implementação é menor.

As Figuras 6.2 e 6.3 apresentam o espectro da composição normal da atmosfera e sua discriminação em componentes principais considerados para este trabalho. Os espectros foram obtidos com a utilização do espectrômetro Ocean Optics Red Tide e com o auxílio do software SpectraSuite.

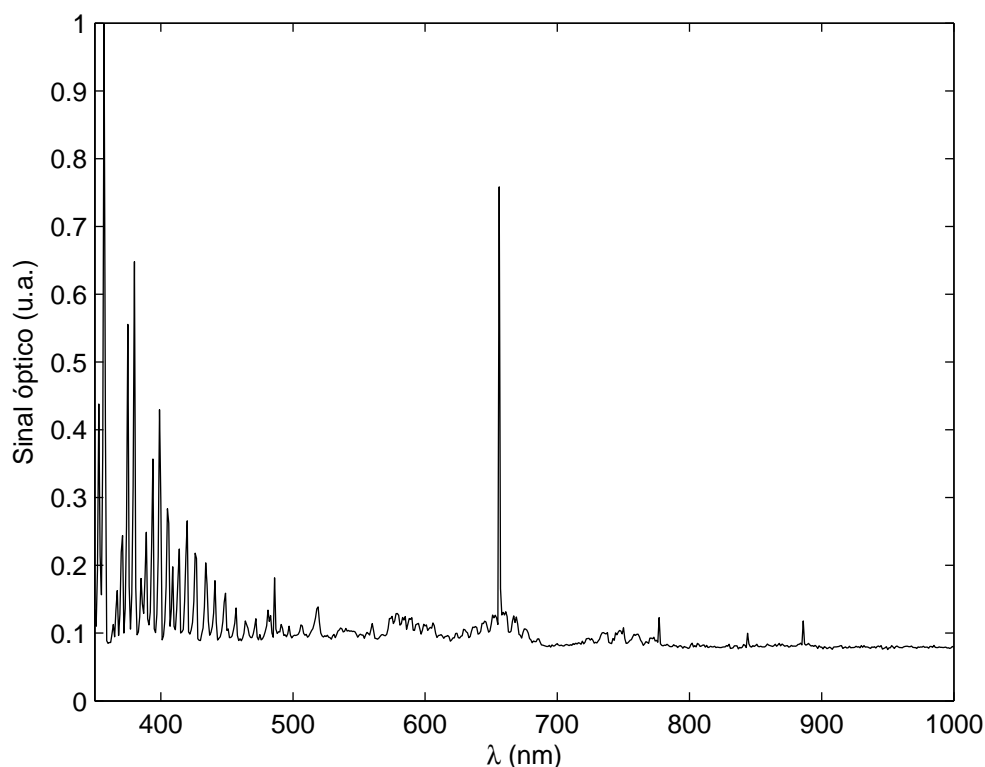


FIGURA 6.2: ESPECTRO NORMALIZADO DE EMISSÃO DA COMPOSIÇÃO NORMAL DA ATMOSFERA.

Na Figura 6.2 pode-se observar que grande atividade espectral é constada na região abaixo dos 500 nm, com picos sendo encontrados na região espectral acima dos 600 nm. Em virtude de uma grande atividade espectral, faz-se necessário a decomposição de seus componentes principais para fins de uma melhor identificação dos componentes que participam deste espectro conjunto. Essa decomposição em componentes principais possibilita uma melhor análise, já que apresenta as regiões espectrais mais ativas para cada componente.

Isso se faz importante, já que em projetos vinculados à espectroscopia a determinação de regiões limpas em atividade espectral oferece melhor possibilidade de sucesso para a decisão da faixa de radiação a ser aplicada para determinar o componente em estudo.

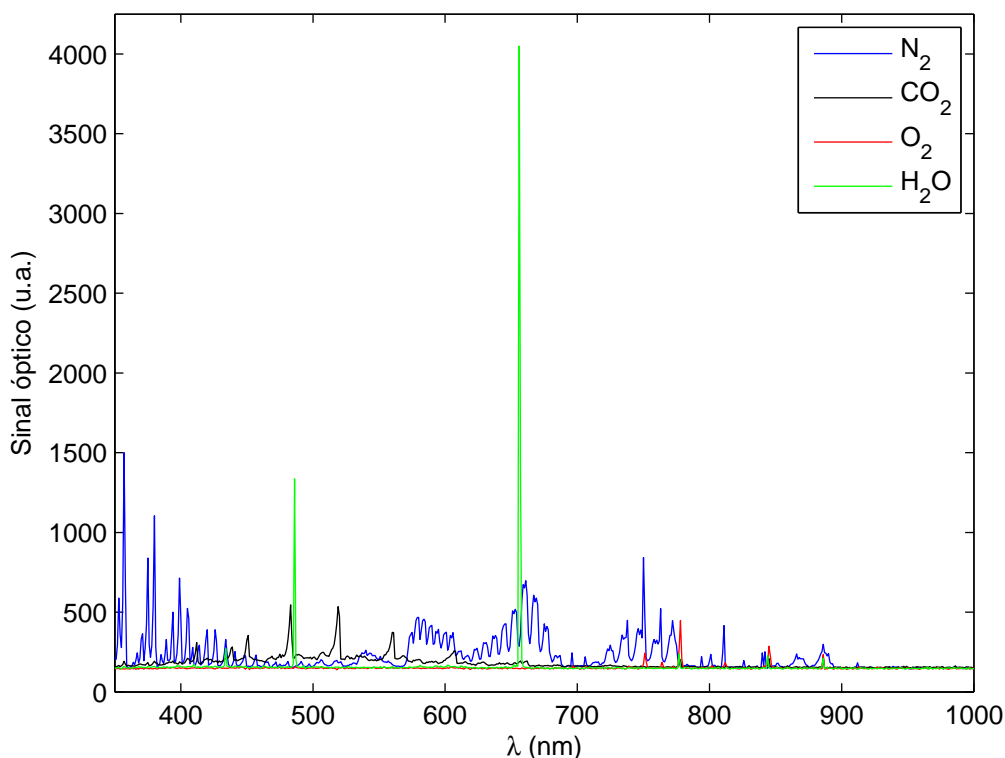


FIGURA 6.3: ESPECTRO DE EMISSÃO DA COMPOSIÇÃO NORMAL DA ATMOSFERA COM DISCRIMINAÇÃO PARCIAL DE SEUS PRINCIPAIS COMPONENTES.

Observam-se faixas ativas na região abaixo dos 500 nm e picos bem definidos entre 650 e 900 nm. Entre os gases analisados, aquele que possui maior contribuição para o espectro da composição atmosférica normal é o nitrogênio molecular, com atividade emissiva em grande fração da região do visível. Já o oxigênio molecular e o vapor de água apresentam picos estreitos e bem definidos que podem ser úteis em outras aplicações futuras.

Por fim, obtemos na Figura 6.4 a discriminação dos espectros dos principais componentes da atmosfera normalizados para uma melhor visualização de seus detalhes. Observa-se uma faixa de radiação na região do visível entre 450 e 550 nm que não apresenta uma emissão tão significativa do nitrogênio molecular onde se encontram picos de emissão do dióxido de carbono que podem ser explorados de forma mais satisfatória para a obtenção de sinais significativos.

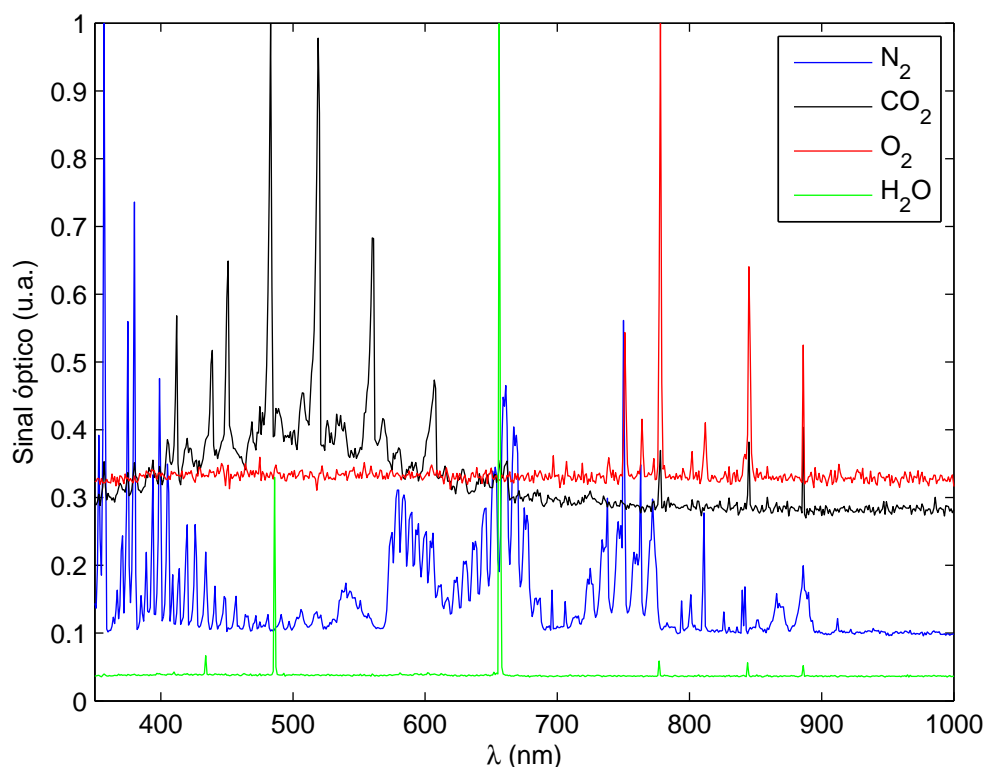


FIGURA 6.4: ESPECTROS NORMALIZADOS DE EMISSÃO DA COMPOSIÇÃO NORMAL DA ATMOSFERA COM DISCRIMINAÇÃO PARCIAL DE SEUS PRINCIPAIS COMPONENTES.

A Figura 6.5 apresenta o espectro do dióxido de carbono para a faixa espectral de 350 a 1000 nm, destacando os picos observados, o mesmo foi obtido com a utilização de uma lâmpada espectral e do espectrômetro Ocean Optics Red Tide com auxílio do software SpectraSuite.

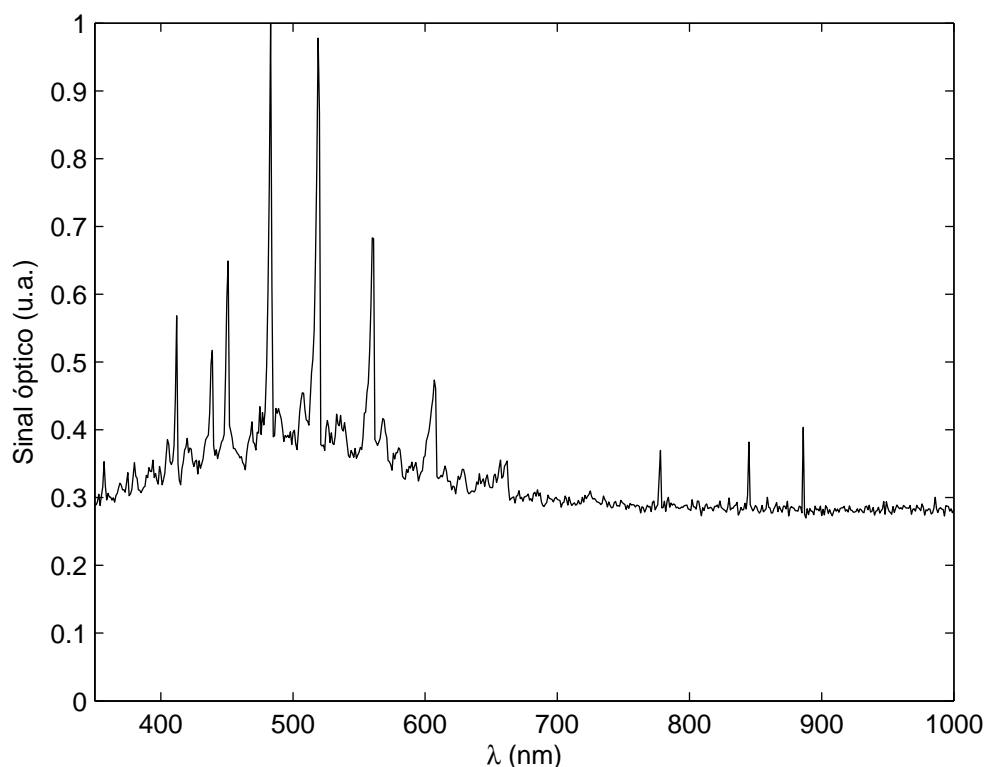


FIGURA 6.5: DISCRIMINAÇÃO DOS PICOS NO ESPECTRO DO DIÓXIDO DE CARBONO.

Ressalta-se que apesar de possuir picos bem definidos na faixa do espectro eletromagnético relacionado à luz visível, a mesma não é explorada da mesma forma que é a faixa do espectro eletromagnético do infra-vermelho longínquo. Desta forma, a análise a seguir apresenta uma nova oportunidade para a espectroscopia para o desenvolvimento de equipamentos e instrumentos que possam quantificar CO_2 .

6.2. A ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

A implementação da técnica fotoacústica, conforme descrito no capítulo 6.1, foi baseada nas montagens tradicionais, com a consideração de que a mesma deveria possuir praticidade de operação. Para tanto, foi desenvolvida uma cápsula fotoacústica que possibilitasse a entrada da radiação incidente ao mesmo tempo em

que uma proteção acústica e de radiações externa era oferecida. Para os testes foi explorada a faixa de radiação do infravermelho próximo, sabendo-se que nesta faixa a absorção atômica do dióxido de carbono é mais efetiva e em virtude da fonte de radiação presente no monocromador utilizado possibilitar esta abordagem. Outro ponto que reforçou esta abordagem foi a existência de LED's na faixa do infravermelho próximo, mesmo que com custos elevados.

O circuito base utilizado pelo Grupo de Fenômenos Fototérmicos da UENF (Universidade Estadual do Norte Fluminense) se trata de um filtro passa-baixas passivo com frequência de corte de 625 Hz, ou seja, reduz significativamente os sinais provenientes de frequências acima de 625 Hz (Figura 6.6).

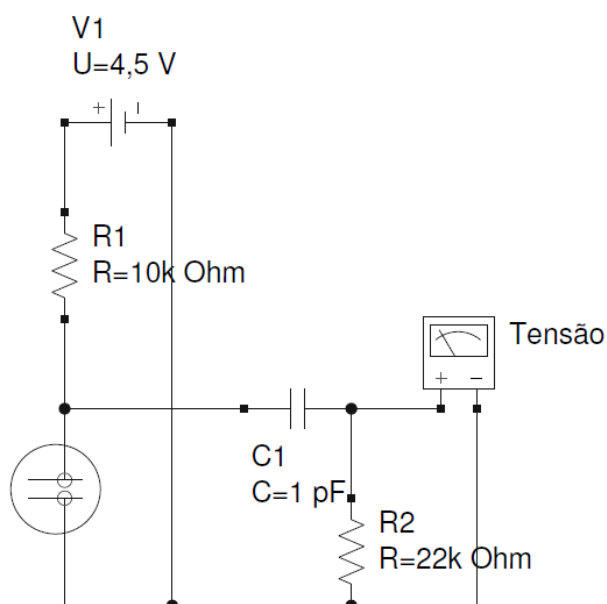


FIGURA 6.6: CIRCUITO BASE UTILIZADO NA UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE.

O sinal fotoacústico foi obtido por tentativas, ajustando a frequência de modulação, assim como a concentração teórica de CO₂, apresentado na Figura 6.7.

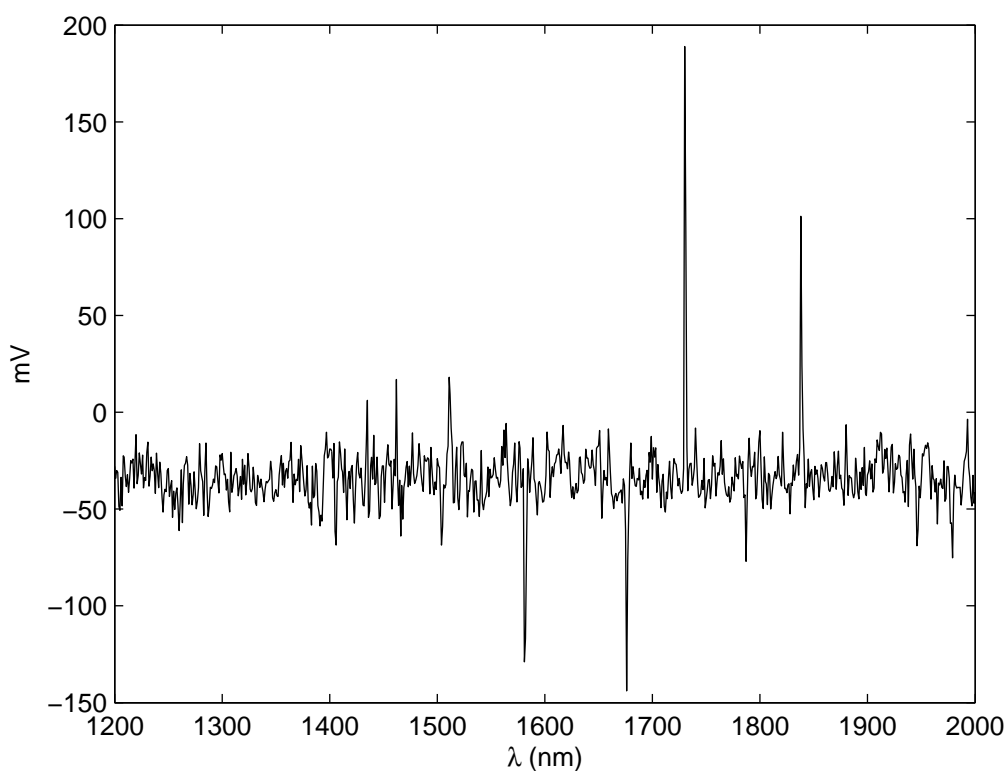


FIGURA 6.7: SINAL FOTOACÚSTICO BRUTO OBTIDO COM TESTES EM FREQUÊNCIAS DE MODULAÇÃO ACIMA DE 2000 Hz.

Observam-se dois picos na região de 1600 a 1900 nm, porém ainda com considerável ruído. Após várias tentativas e ajustes os picos foram obtidos de forma mais clara entre 1700 e 1740 nm, Figura 6.8.

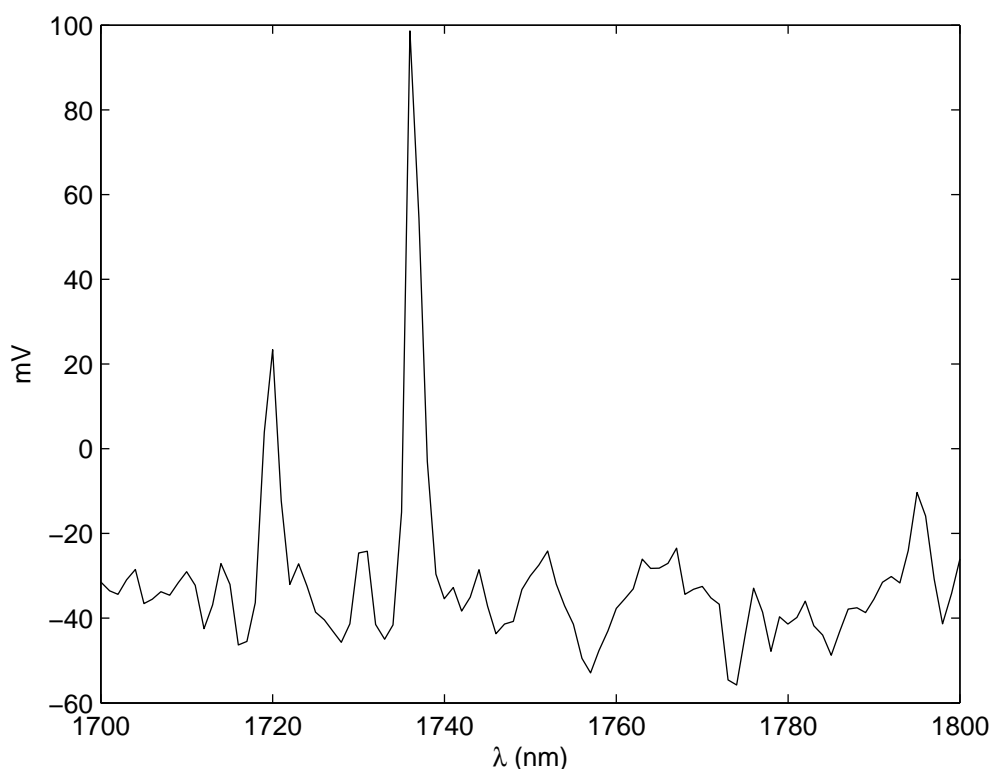


FIGURA 6.8: SINAL FOTOACÚSTICO OBTIDO COM A UTILIZAÇÃO DOS FILTROS ELETRÔNICOS DESENVOLVIDOS.

Os sinais obtidos através do método fotoacústico para a faixa da região do visível eram bastante fracos e muitas vezes imperceptíveis e, provavelmente, seriam danificados pelo tratamento eletrônico do sinal, realizado posteriormente por filtros eletrônicos e/ou amplificadores.

O sinal fotoacústico obtido era muito fraco, sendo necessária uma varredura da frequência de modulação da radiação incidente e etapas de filtragem e amplificação do sinal. Um sinal mais forte foi obtido pela implementação de um circuito composto por filtro passa-baixa ativo e amplificador operacional, apresentado na Figura 6.9. O filtro com frequência de corte de 100 Hz reduziu significativamente os sinais provenientes de frequências acima de 100 Hz e a amplificação aumentou em 27 vezes o sinal de entrada do amplificador operacional.

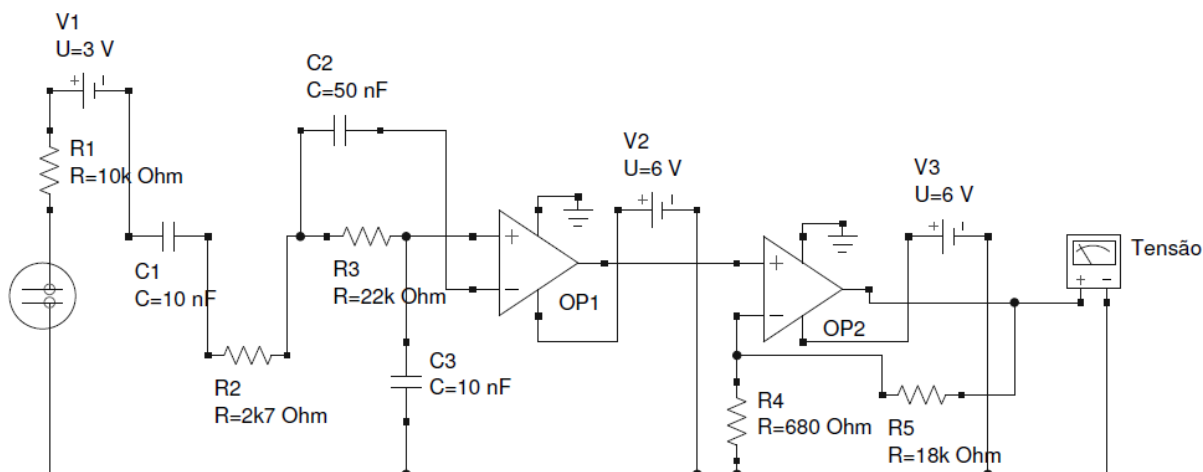


FIGURA 6.9: CIRCUITO ELETRÔNICO COM FILTRO PARA OSCILAÇÕES DE ALTA FREQUÊNCIA (PASSA-BAIXA) E AMPLIFICADOR ATRAVÉS DE AMPLIFICADOR OPERACIONAL.

Porém, observou-se significativo ruído no sistema, sendo difícil a obtenção do sinal e muito menos sua possível aplicação em campo.

Um estudo relativo ao ruído do sistema de captação do sinal fotoacústico foi realizado, sem o desprendimento de gases na cápsula, apresentado na Figura 6.10. As medidas de 1 a 5 referiam-se à frequência de 10 Hz, 6 a 10 à frequência de 50 Hz, 11 a 15 à frequência de 100 Hz, 16 a 20 à frequência de 200 Hz, 21 a 25 à frequência de 300 Hz, 26 a 30 à frequência de 400 Hz, 31 a 35 à frequência de 500 Hz e de 36 a 40 à frequência de 1000 Hz.

Um estudo sobre a magnitude do ruído presente no sistema pode ser encarado como um fator decisório na implementação de um condicionamento de sinal mais severo ou mesmo para uma melhora significativa no hardware envolvido no equipamento.

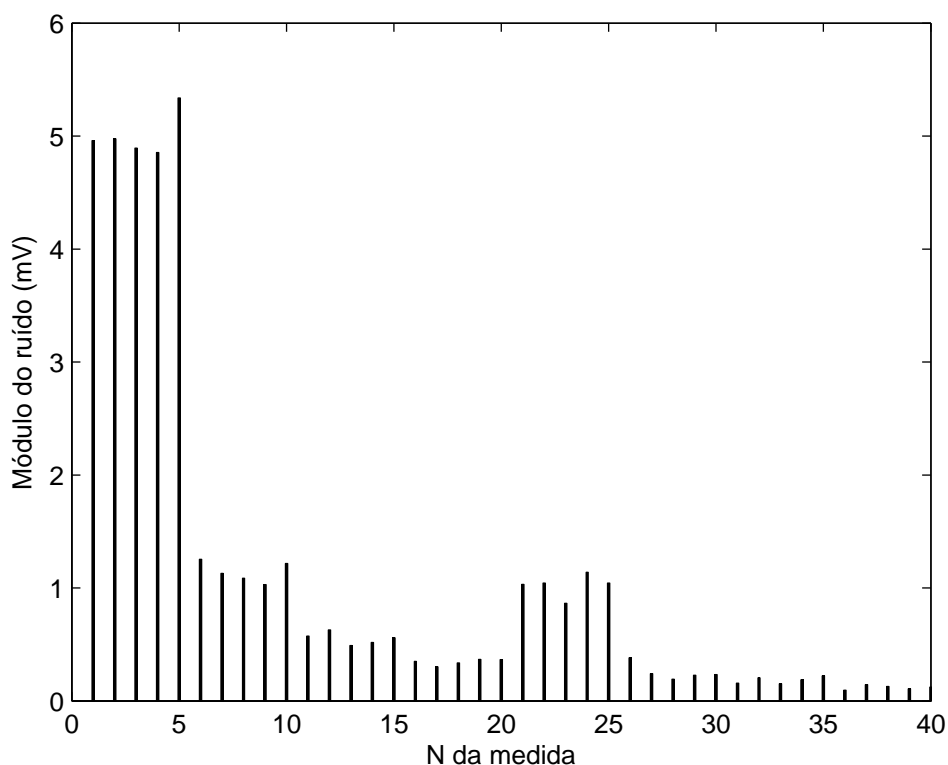


FIGURA 6.10: ANÁLISE DO RUÍDO PRESENTE NO SISTEMA DE CAPTAÇÃO FOTOACÚSTICA SEM A APLICAÇÃO DOS FILTROS ELETRÔNICOS DESENVOLVIDOS.

Nota-se na Figura 6.10 que o ruído é o maior problema mascarando o sinal e conseqüentemente impedindo sua identificação e aproveitamento. Nota-se que o mesmo é inversamente proporcional ao quadrado da freqüência adotada para o teste. Desta forma a evidência do sinal fotoacústico é validado, porém pela própria característica do trabalho proposto o método foi considerado inviável pela dificuldade de equalização da qualidade do sinal, pela necessidade de um maior isolamento acústico, pela grande quantidade de ruídos e falta de facilidade operacional.

Cabe ressaltar que após o deslocamento do equilíbrio do sistema carbonato para ácido carbônico, havia o surgimento de um número excessivo de bolhas que na maioria dos testes acabavam por mascarar o sinal fotoacústico por causarem uma vibração de maior magnitude no microfone de eletreto utilizado para a captação do sinal.

6.3. ESPECTROS DOS LED's

Teve-se também como oportunidade a avaliação da viabilidade da aplicação de LED – Diodos Emissores de Luz (Light Emitting Diode's) na espectroscopia fotoacústica, foram coletados espectros referentes a uma ampla gama de LED's disponíveis comercialmente. Os LED's apresentam uma intensidade luminosa maior do que as lâmpadas convencionais aplicadas em sistemas de espectroscopia, desta forma, esperava-se que os mesmos viessem a causar o efeito desejado para a aplicação da espectroscopia fotoacústica. A Figura 6.11 apresenta os espectros obtidos com a utilização da aplicação computacional Ocean Optics SpectraSuite.

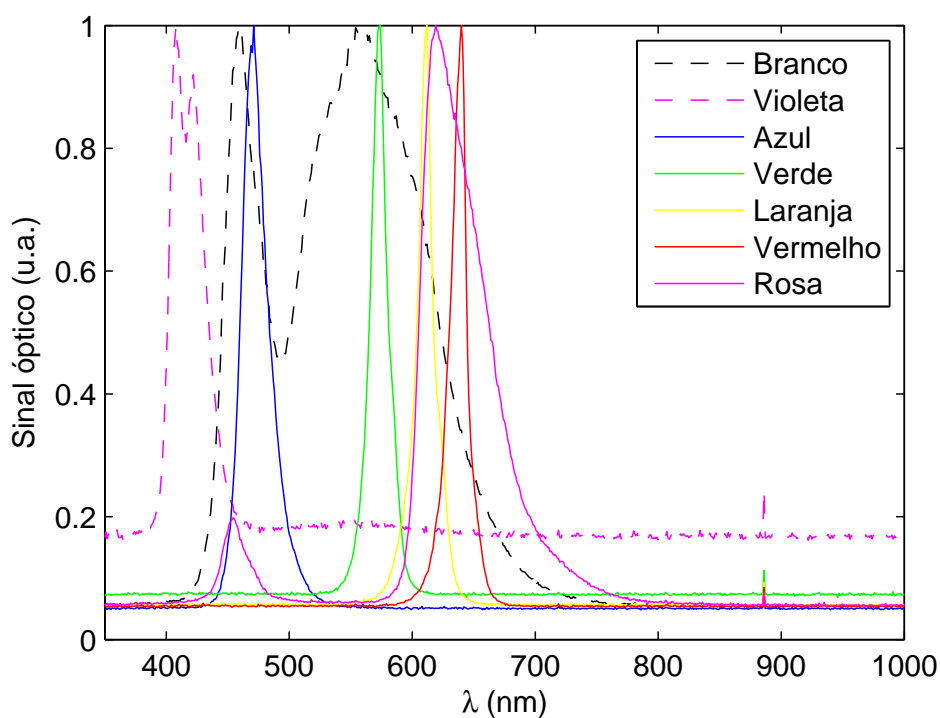


FIGURA 6.11: ESPECTROS DOS LED's ADQUIRIDOS PARA O ESTUDO ESPECTRAL PILOTO.

Na Tabela 6.1 pode-se observar as características para cada faixa espectral.

TABELA 6.1: CARACTERIZAÇÃO DE BANDA ESPECTRAL DOS LED's SELECIONADOS PARA O ESTUDO.

Coloração do LED	Faixa espectral (nm)
Branco	440-480, 500-680
Laranja	580-640
Rosa	440-480, 600-740
Verde	540-600
Vermelho	620-660
Violeta	400-460
Azul	440-520

Pode-se observar que todos os LED's analisados possuem uma pequena emissão no comprimento de onda perto dos 890 nm, sendo que a mesma pode ser atribuída a um pequeno efeito térmico existente para o excitação do semicondutor, que pode produzir uma excitação radiativa na faixa do infra-vermelho próximo.

A Figura 6.12 apresenta a sobreposição dos espectros dos LED's e do CO₂ para fins de análise de viabilidade de onda.

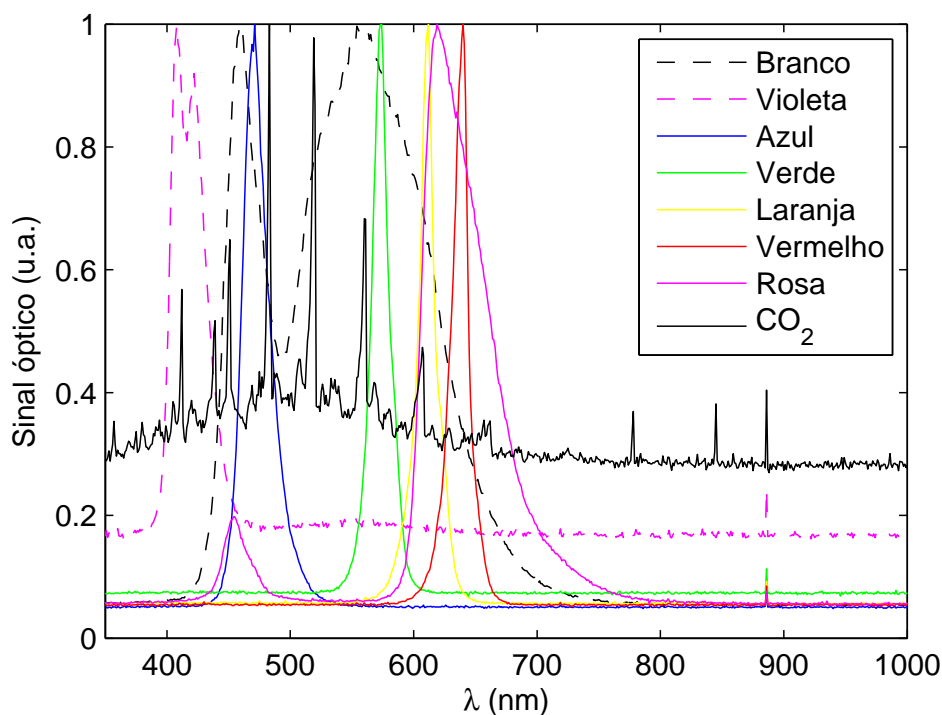


FIGURA 6.12: COMPARAÇÃO DOS ESPECTROS DOS LED's ADQUIRIDOS COM O ESPECTRO DO DIÓXIDO DE CARBONO.

Em um primeiro momento pode-se observar uma ampla gama de sobreposições sobre o espectro de emissão do dióxido de carbono, o que permitiu a realização de uma análise minuciosa sobre a sobreposição. Para a mesma foi utilizada uma função de normalização simplificada para uma melhor escala de trabalho com relação aos espectros.

Observa-se inúmeras sobreposições espectrais entre as possíveis fontes de radiação e o espectro visível do dióxido de carbono. Isso indica que os LED's emissores de radiação na faixa do visível podem ser candidatos para a concepção de fontes de excitação de CO₂.

Os testes realizados com os LED's não surtiram o efeito desejado na espectroscopia fotoacústica, já que a radiação emitida pelos mesmos não excitava suficientemente o CO₂ para que o houvesse sinal fotoacústico detectável, mantendo a inviabilidade do método para aplicações em campo até o momento.

6.4. SENSOR ACÚSTICO

Dados que os vários sensores testados não tiveram o sucesso esperado, o sensor acústico surgiu como uma alternativa. O sinal proveniente da eclosão das bolhas à superfície possuía caráter claro e forte se comparado com os outros sinais disponíveis, o que levou a uma tentativa de seu aproveitamento como método analítico. Para a captação deste sinal, foi usado um microfone de eletreto, e se faz necessário o uso de um coletor de dados rápido o suficiente para a análise de sinais. Desta forma foi utilizada a placa de som de um computador portátil. Testes foram realizados com os mesmos filtros eletrônicos utilizados na espectroscopia fotoacústica para fins de melhoramento do sinal.

Para a obtenção de um sinal, ou valor, possível de ser analisado foi utilizado um código em linguagem Matlab para a integração da curva transmutada do sinal acústico, apresentado no APÊNDICE A. Um exemplo de sua aplicação é apresentado na Figura 6.13.

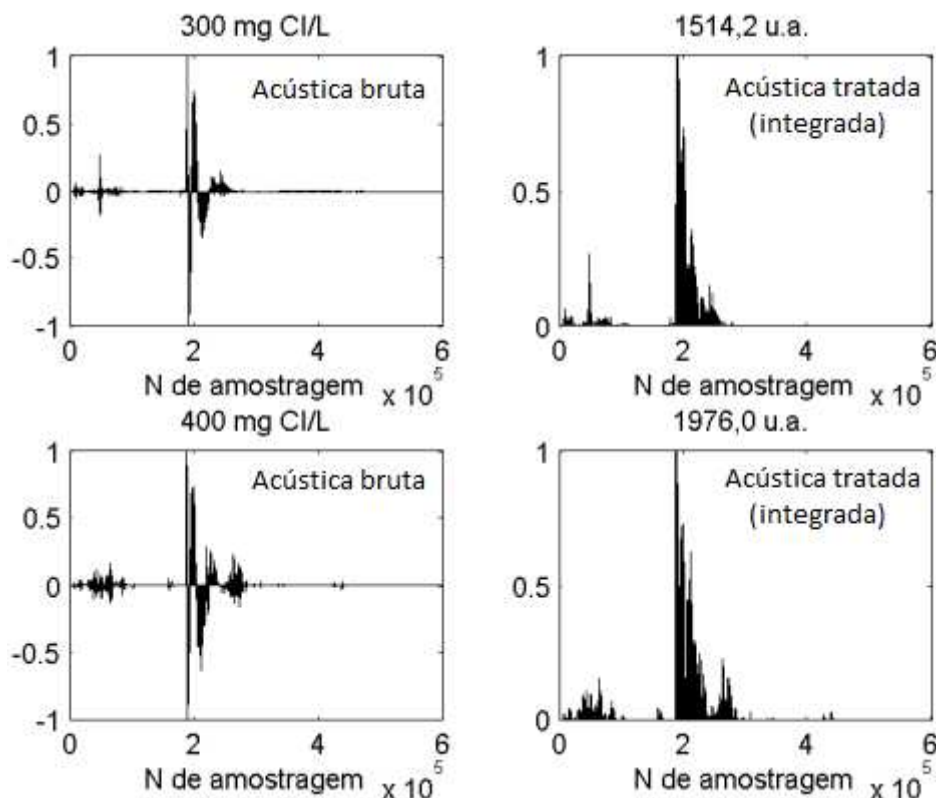


FIGURA 6.13: ANÁLISE DO SINAL ACÚSTICO PRODUZIDO PELAS BOLHAS DE DIÓXIDO DE CARBONO.

Nota-se a diferença existente entre os sinais gerados pela concentração 300 mg/L e pela de 400 mg/L de solução padrão de carbono inorgânico, o que exemplifica o potencial da utilização deste sinal para a aplicação de um sensor que tenha a finalidade de determinar a concentração de dióxido de carbono pela eclosão de bolhas ou até mesmo a determinação de metano, considerando algumas alterações a serem realizadas no método da taxa de emissão de gás na forma de bolhas, apresentado no item 4.5.1. O resultado obtido com os testes em diversas concentrações com esta abordagem é a Equação 6.1, com coeficiente de correlação de 0,9667.

$$CO_2 \left[\frac{mg}{L} \right] = 635,58 \cdot \ln(Sinal_{Integração}) - 5861,2 \quad (6.1)$$

O erro instrumental é dado pela Equação 6.2:

$$\frac{dCO_2}{dSinal_{Integração}} = \frac{635,58}{Sinal_{Integração}} \quad (6.2)$$

Este sensor apresenta fácil aplicação uma vez que necessita apenas da acidificação da amostra para o completo deslocamento do equilíbrio e conseqüente produção do sinal pelo CO₂ na forma gasosa, porém cuidados adicionais devem ser tomados para o isolamento acústico do sistema que sofre grande interferência de fontes externas. Ressalta-se que uma melhor avaliação do método de integração contribui para uma melhor avaliação de erro no sistema.

6.5. SISTEMA DE ABSORÇÃO

Resolvidas as etapas referentes às análises espectrais, à fotoacústica e ao sensor acústico voltou-se a pensar sobre a aplicabilidade de LED's na determinação de dióxido de carbono. Era fato que estes possuíam regiões de sobreposição espectral com o dióxido de carbono, logo existia a possibilidade de absorção destas radiações pelo gás em estudo.

Através da análise espectral feita com os LED's e do espectro de emissão do dióxido de carbono foi possível a concepção de um sistema de absorção molecular que explora três faixas bem definidas, compostas pelo espectro azul, verde e do infravermelho próximo (faixa de radiação também emitida pelo dióxido de carbono conforme apresentado no item 6.1).

O sistema de absorção possuiu no início um problema de implementação que consistiu na obtenção de um componente/dispositivo que possuísse sensibilidade suficiente para responder aos estímulos de uma absorção molecular bastante baixa (em virtude da concentração e não ligada à absorção espectral propriamente dita).

Entre os componentes que poderiam ser explorados para esta finalidade encontravam-se os LDR (resistores dependentes de luz - light dependent resistor), os fototransistores e os fotodiodos. Testes preliminares mostraram que nenhum destes estava ao alcance necessário para a aplicação como detector em níveis tão baixos de absorção radiativa. Identificou-se que transistores de alta potência possuem junções semicondutoras que quando expostas a luz apresentam sinais

bastante altos, mesmo quando em presença de baixa intensidade radiação incidente. Para este componente/dispositivo têm-se algumas preocupações relativas à saturação do sinal do componente e melhor relação em resposta. O componente/dispositivo escolhido foge dos patamares convencionais de aplicação (Figura 6.14 (A)), sendo inclusive necessária uma pequena modificação do mesmo (Figura 6.14 (B)). Esta modificação tinha a única e exclusiva finalidade de possibilitar a entrada de radiação diretamente na junção semicondutora.

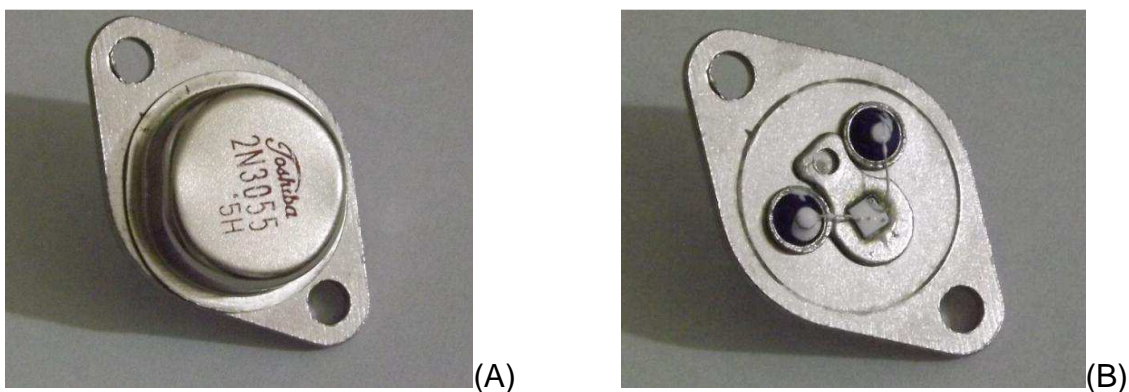


FIGURA 6.14: TRANSISTOR DE ALTA POTÊNCIA (A) E JUNÇÃO SEMICONDUTORA EXPOSTA (B).

A Figura 6.15 apresenta as curvas características do sistema em relação à resposta da junção semicondutora exposta e a intensidade da radiação incidente, que é linearmente dependente da diferença de potencial aplicada aos LED's. As obtenções das curvas de resposta visam uma caracterização da resposta do componente eletrônico modificado em relação à faixa de radiação desejada, uma vez que uma resposta não-significativa ao agente de excitação eletrônica inviabilizaria a continuidade do desenvolvimento do sensor de absorção.

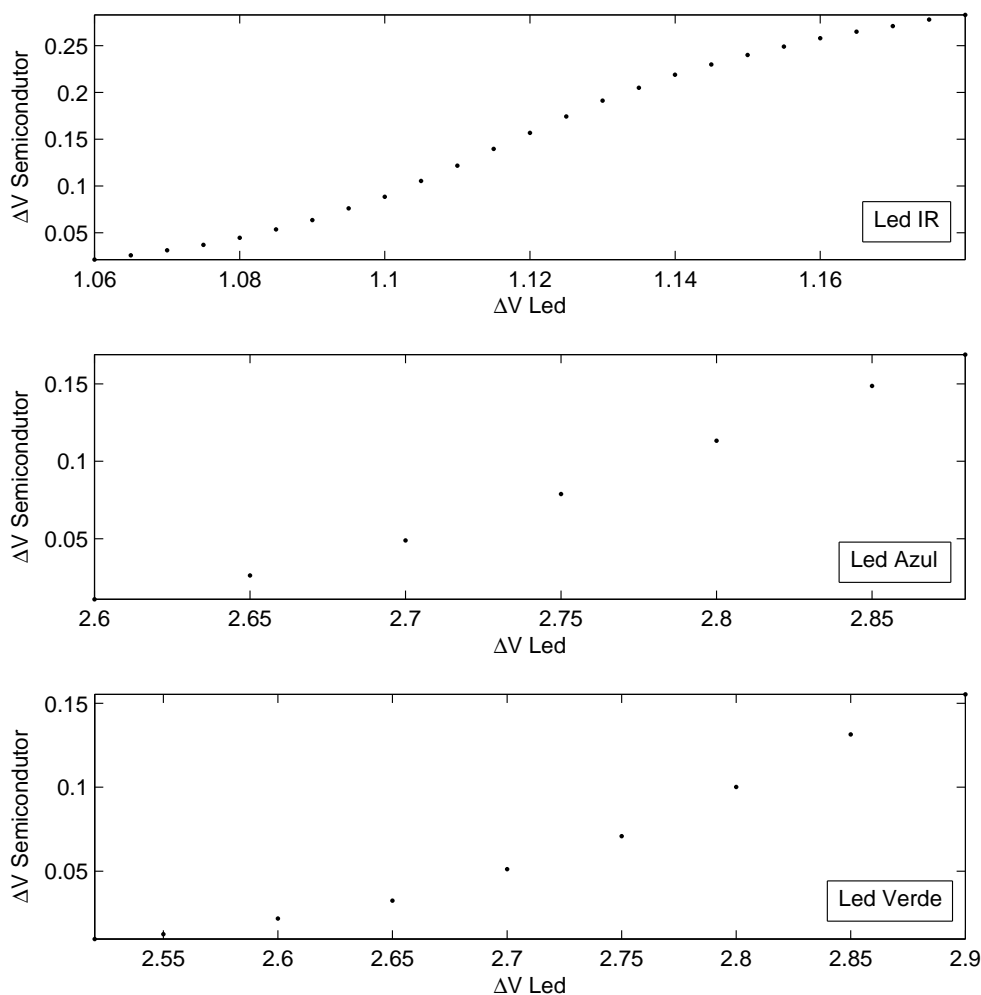


FIGURA 6.15: CURVAS CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA DE ABSORÇÃO MOLECULAR DO CO_2 .

Pode-se observar a tendência exponencial da resposta para a radiação na faixa do visível e o caráter sigmóide, também conhecido como logístico, para a radiação do infravermelho próximo. As curvas de resposta são especialmente importantes em virtude de possibilitarem um melhor ajuste do sistema para a melhora da qualidade do sinal em cada faixa de radiação estudada, impedindo assim o encobrimento do sinal pela saturação ou pouca depleção eletrônica na captação do sinal. Desta forma foram realizados testes com a concentração C1 (vide Tabela 5.1), que possui uma concentração teórica de 4000 mg/L de carbono inorgânico dissolvido, apresentados nas Tabelas 6.2, 6.3 e 6.4. Há outros fatores

que podem intervir, como a possibilidade da presença de gotículas no caminho óptico utilizado proveniente da acidificação dos padrões.

TABELA 6.2: RESULTADO DO TESTE DE ABSORÇÃO MOLECULAR PARA A FAIXA DE RADIAÇÃO DO AZUL

Sinal Branco (mV)	Sinal Absorção C1 (mV)	Δ mV
43,2	35,5	-7,7
42,5	38,1	-4,4
40,9	38,2	-2,7
41,8	39,4	-2,4
43,4	38,2	-5,2
40	31,2	-8,8
40,1	38,4	-1,7

TABELA 6.3: RESULTADO DO TESTE DE ABSORÇÃO MOLECULAR PARA A FAIXA DE ABORÇÃO DO INFRA-VERMELHO PRÓXIMO.

Sinal Branco (mV)	Sinal Absorção C1 (mV)	Δ mV
286	272	-14
287	263	-24
290	272	-18
288	277	-11
284	276	-8
283	283	0
284	284	0

Ressalta-se que neste experimento ocorreu a quebra do tubo de ensaio, apresentando uma fissura por onde ocorreu o escape do gás, justificando a ocorrência de Δ mV igual a 0, este fato comprova a existência de gás dentro do tubo de ensaio no qual estava sendo feito o experimento.

TABELA 6.4: RESULTADO DO TESTE DE ABSORÇÃO MOLECULAR PARA A FAIXA DE RADIAÇÃO DE RADIAÇÃO DO VERDE.

Sinal Branco (mV)	Sinal Absorção C1 (mV)	Δ mV
53,9	46,1	-7,8
58,7	46,8	-11,9
58,9	49,5	-9,4
61,6	52,7	-8,9
57,5	70,1	12,6
56,4	46,7	-9,7
58,5	46,3	-12,2

Em virtude da luminosidade ambiente houve contaminação de uma das repetições, o que ocasionou o valor positivo na absorção no experimento com a radiação do LED verde.

Os resultados apresentados comprovam de forma bastante simples a evidência do sinal proveniente da absorção atômica da substância estudada. Testes posteriores visaram a repetibilidade dos sinais, que foram obtidos com sucesso, ressaltando que o sistema para tanto necessita de um isolamento de radiações incidentes externas.

Os testes foram realizados sem a utilização de qualquer amplificação do sinal gerado (através de amplificadores operacionais ou amplificadores de instrumentação), sendo, portanto, o sinal bruto obtido em condições de luminosidade ambiente.

Logo, foi desenvolvido um circuito eletrônico que amplificasse o sinal sem alterá-lo em sua forma bruta (buffer) e que pudesse ser ajustado (offset) para as condições ambientes. O resultado final deste desenvolvimento é encontrado na Figura 6.16 onde é apresentado o circuito desenvolvido para tal finalidade.

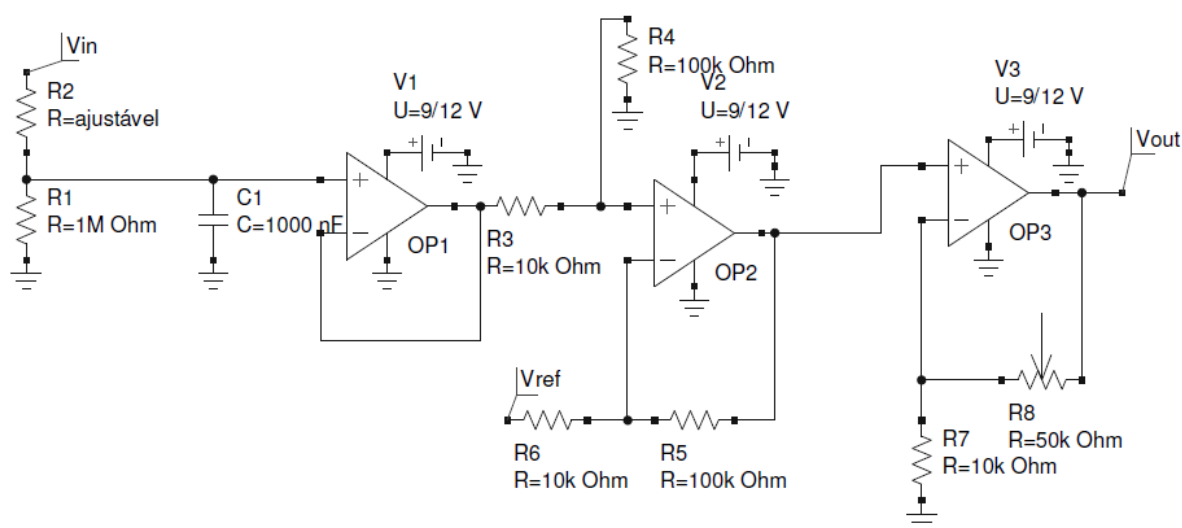


FIGURA 6.16: CIRCUITO PARA REALIZAÇÃO DO BUFFER E AMPLIFICAÇÃO DO SINAL PROVENIENTE DA ABSORÇÃO.

A determinação do offset no sistema foi feita utilizando de circuito eletrônico específico Figura 6.17, o mesmo possibilita o ajuste do sinal base do sistema,

trabalhando em conjunto com o buffer que simula o sinal real proveniente da absorção e possibilita as ações de amplificação sobre o sinal simulado.

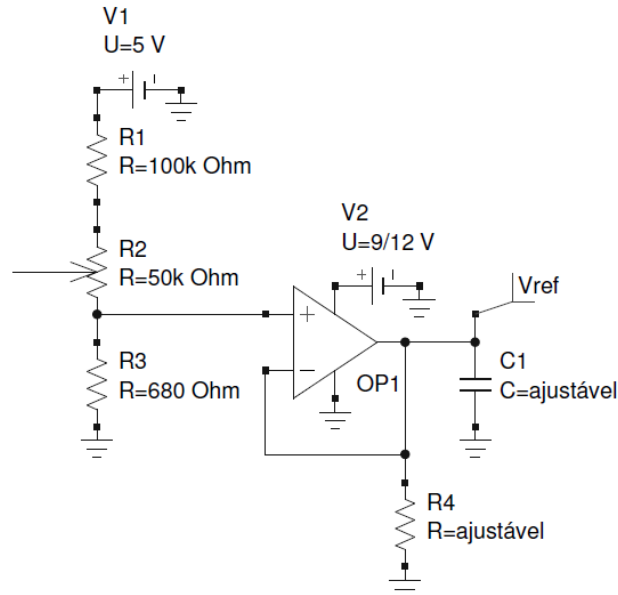


FIGURA 7.16: CIRCUITO PARA A REALIZAÇÃO DO OFFSET.

A sensibilidade observada fornece fomento para que seja estudada a aplicação de amplificação do sinal. O circuito eletrônico desenvolvido para esta finalidade tem características bem definidas, que consistem na determinação de um sinal base relativo à absorção do dióxido de carbono ambiente e na amplificação máxima do sinal através de um amplificador de instrumentação.

As Equações 6.3, 6.4 e 6.5 foram obtidas como resultado da calibração destes sensores, lembrando que o sinal base refere-se ao sinal em concentração atmosférica em níveis normais, sendo para o presente estudo considerada uma concentração de 350 ppm de dióxido de carbono atmosférico.

$$CO_2[ppm] = 350 \cdot e^{0,87 \cdot \Delta mV_{azul}} \quad (6.3)$$

$$CO_2[ppm] = 350 \cdot e^{0,1624 \cdot \Delta mV_{infra-vermelho}} \quad (6.4)$$

$$CO_2[ppm] = 350 \cdot e^{0,3608 \cdot \Delta mV_{verde}} \quad (6.5)$$

Os erros instrumentais podem ser obtidos das Equações 6.6, 6.7 e 6.8.

$$\frac{dCO_2}{d\Delta mV_{azul}} = 304,5 \cdot e^{0,87 \cdot \Delta mV_{azul}} \quad (6.6)$$

$$\frac{dCO_2}{d\Delta mV_{infra-vermelho}} = 56,84 \cdot e^{0,1624 \cdot \Delta mV_{infra-vermelho}} \quad (6.7)$$

$$\frac{dCO_2}{d\Delta mV_{verde}} = 126,28 \cdot e^{0,3608 \cdot \Delta mV_{verde}} \quad (6.8)$$

onde ΔmV são as variações das tensões no transistor de alta potência.

Os erros obtidos são de 86%, 16% e 36%, respectivamente para as fontes de radiação azul, infra-vermelha e verde, sendo a fonte de radiação infra-vermelha a mais indicada para um melhor desenvolvimento do equipamento. Para uma melhora significativa dos resultados faz-se necessários testes em condições de campo para avaliar o efeito do amplificador desenvolvido como também para ajustes de offset do sistema.

6.6. ESPECTROS DOS INDICADORES DE POTENCIAL HIDROGENIÔNICO

O estudo do método da titulação alcalimétrica fomentou um estudo espectral de indicadores de potencial hidrogeniônico, uma vez que os mesmos indicam o ponto final da titulação. Essa titulação utiliza de indicadores de potencial hidrogeniônico que conferem diferentes colorações às amostras, em diferentes tonalidades. Desta forma pensou-se na determinação em meio líquido em virtude da determinação da alteração espectral dos indicadores. Desta forma, um estudo do espectro dos indicadores de potencial hidrogeniônico foi iniciado, já que não foram encontradas referências com tais espectros, com os indicadores que são utilizados na titulometria alcalimétrica, descrita no item 5.2. Sabe-se que o indicador fenolftaleína na sua forma básica possui uma coloração rósea para pH's superiores a 8,3, enquanto que a forma ácida é incolor em pH inferior. Já o alaranjado de metila possui coloração alaranjada para pH's superiores a 4,4 e uma coloração

avermelhada para pH's inferiores a 3,1. Desta forma, foram obtidos inicialmente os espectros de transmissão da fenolftaleína (Figura 6.18) e do alaranjado de metila (Figura 6.19). Os espectros foram obtidos através do Ocean Optics Red Tide e de uma lâmpada de filamento de tungstênio, que foi utilizada como branco padrão em todas as análises.

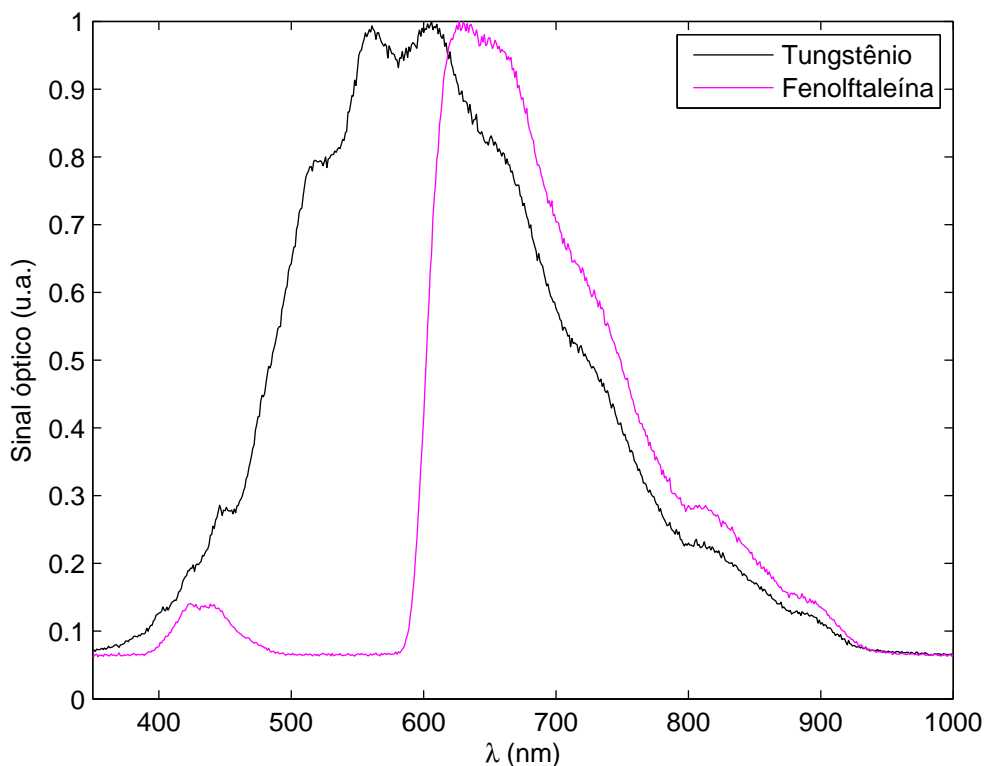


FIGURA 6.18: ESPECTRO DE TRANSMISSÃO DA FENOLFTALEÍNA EM pH BÁSICO.

Pode-se observar a absorção por parte da fenolftaleína da radiação abaixo dos 600 nm. Pode ser observado também o efeito de fluorescência na região acima dos 620 nm.

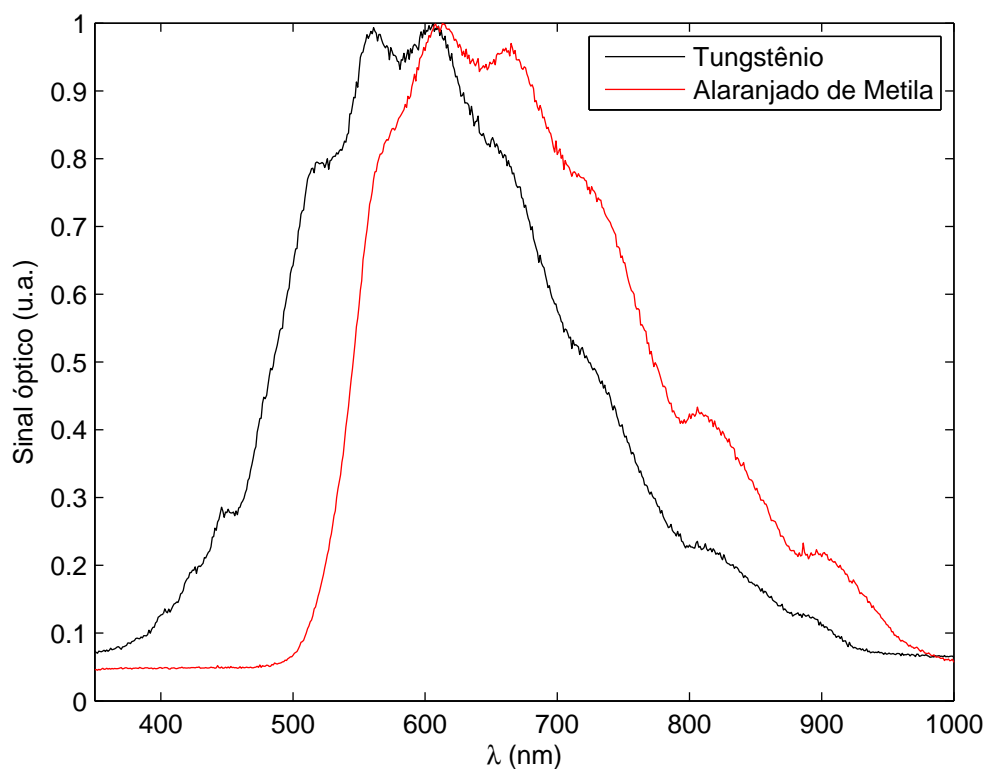


FIGURA 6.19: ESPECTRO DE TRANSMISSÃO DO ALARANJADO DE METILA EM pH NEUTRO.

A faixa de resposta da fenolfataleína está fora das faixas geralmente observadas nos corpos hídricos, assim, foi descartado o uso da fenolftaleína.

Desta forma, a busca por um indicador de maior amplitude de aplicação na faixa desejada foi iniciada e obteve como resultado o indicador azul de bromotimol, Figura 6.20 ((a) ácido, (n) neutro e (b) básico).

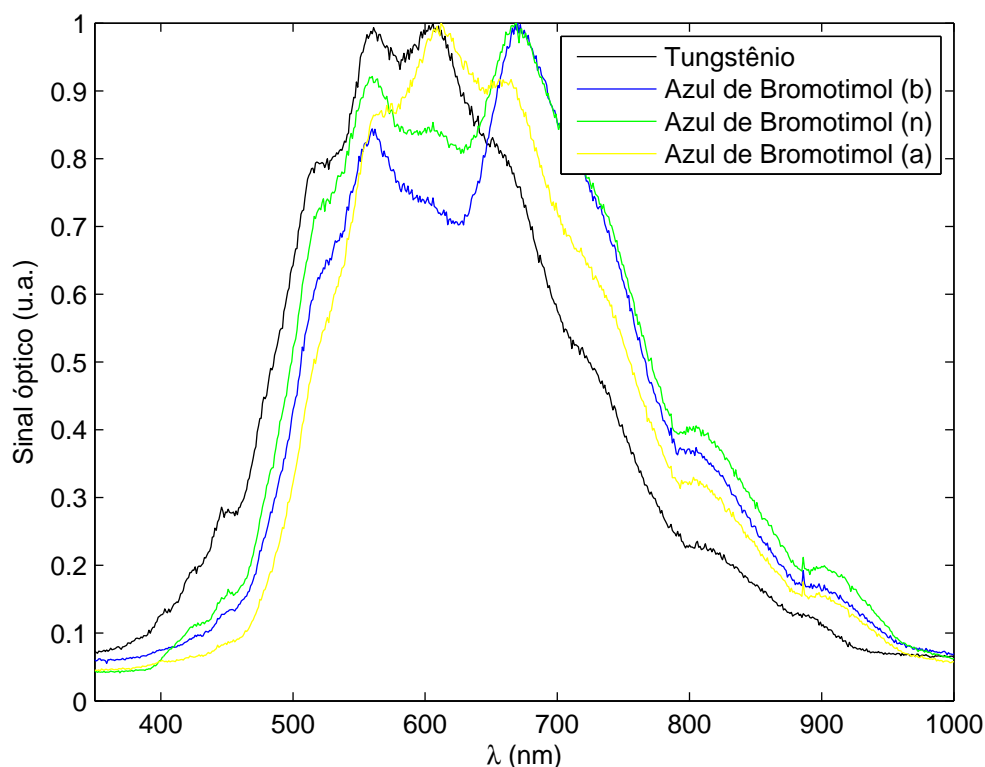


FIGURA 6.20: ESPECTRO DE TRANSMISSÃO DO AZUL DE BROMOTIMOL

O indicador azul de bromotimol apresenta um espectro transformo acentuado, inclusive facilmente detectável visualmente, passando de uma coloração azulada em pH's básicos, para uma coloração esverdeada em pH's neutros e finalmente adquirindo uma coloração amarelada em pH's ácidos. Os dois indicadores escolhidos para o estudo foram o alaranjado de metila e o azul de bromotimol. Neste intuito foram realizados espectros de transmissão de ambos os indicadores para diferentes pH's, cujo objetivo era a determinação dos comprimentos de onda responsáveis pela mudança de tonalidade, intensidade ou coloração dos mesmos. Para os três espectros de transmissão obtidos anteriormente é possível observar alguma fluorescência na fração além dos 650 nm, podendo este fato ser aproveitado em algum estudo futuro para implementação de outro método analítico a base de efeito fluorescente.

As Figuras 6.21 e 6.22 apresentam os testes realizados para a análise da mudança do espectro de transmissão dos indicadores hidrogeniônicos.

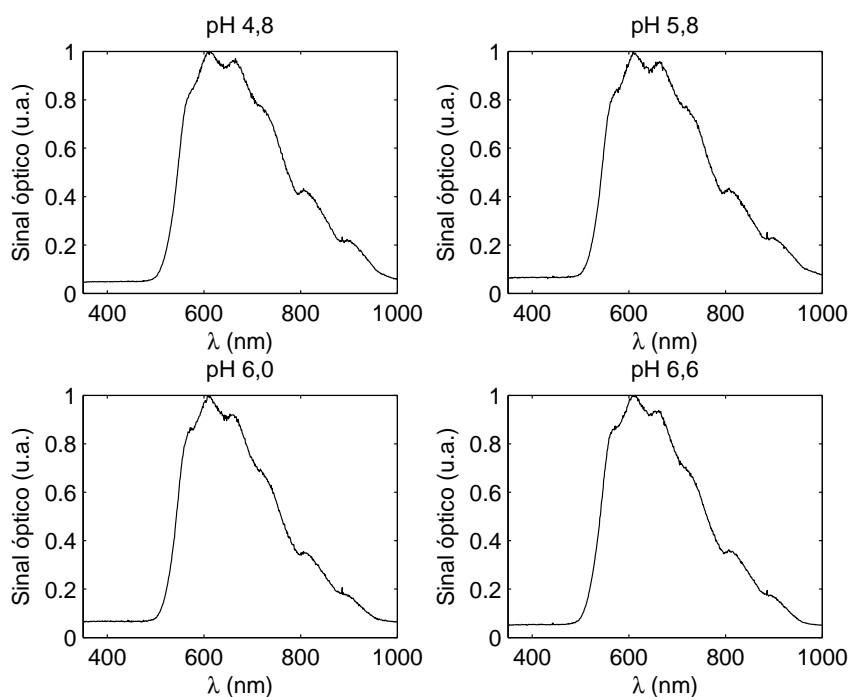


FIGURA 6.21: ESPECTRO DE TRANSMISSÃO DO ALARANJADO DE METILA PARA DIFERENTES VALORES DE pH.

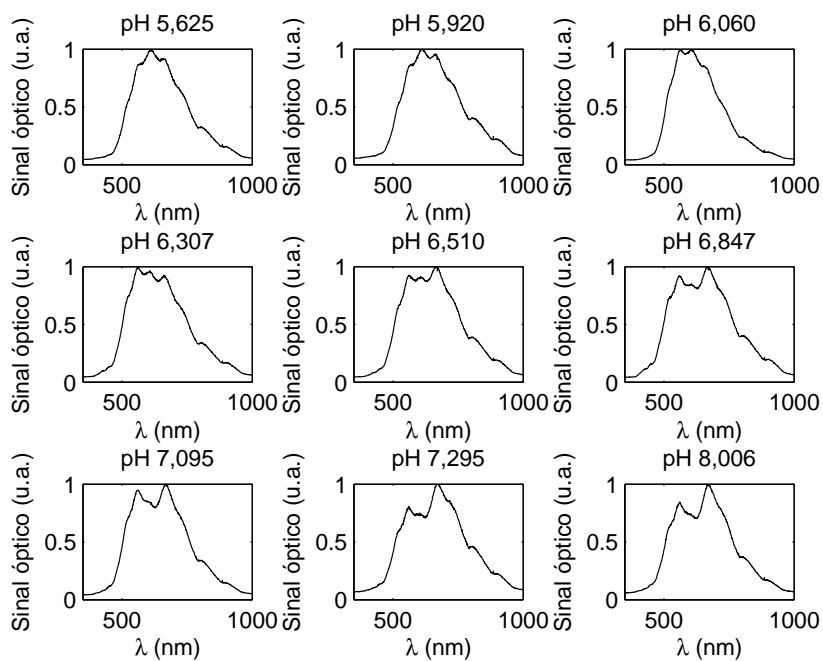


FIGURA 6.22: ESPECTRO DE TRANSMISSÃO DO AZUL DE BROMOTIMOL PARA DIFERENTES VALORES DE pH.

O espectro transformo do alaranjado de metila não é tão evidente quanto o do azul de bromotimol. Enquanto a mudança no espectro do alaranjado de metila em função do pH é muito pequena, as mudanças no espectro do azul de bromotimol na região da radiação visível são bastante evidentes, absorvendo radiação em grande parte do espectro visível. Observa-se que à medida que o pH decresce ocorre uma maior absorção de radiação na faixa do amarelo ao vermelho.

Esses espectros foram o ponto de partida para a utilização de sensores colorimétricos, apresentados no tópico 6.7.

6.7. SENSORES COLORIMÉTRICOS

Os sensores colorimétricos foram baseados na absorção de determinadas faixas de comprimento de onda pelos indicadores de potencial hidrogeniônico (descritos no item 6.6). Foram escolhidos, através do resultado dos espectros, algumas faixas a serem exploradas para a implementação destes sensores.

Os LED's selecionados para a implementação foram aqueles que possuem como característica a emissão de radiação de coloração azul, verde e laranja, onde foram feitos testes para a determinação da resposta do receptor adotado com uma amostra de 3 mL. Neste caso foi utilizada uma codificação para a identificação da fonte de radiação da seguinte forma: A representa o LED azul, L representa o LED laranja e V representa o LED verde.

O circuito base utilizado para a implementação deste sensor pode ser observado na Figura 6.23.

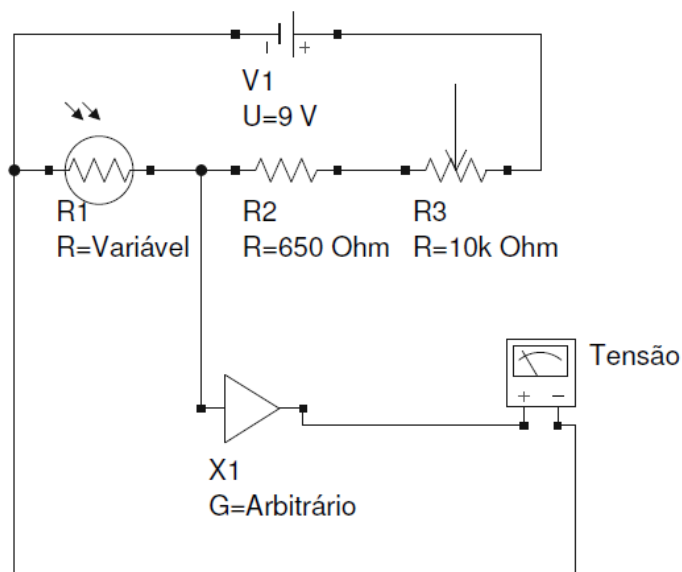


FIGURA 6.23: CIRCUITO BASE UTILIZADO NA OBTENÇÃO DOS SINAIS COLORIMÉTRICOS.

Os resultados (com índice 1 referem-se a uma gota de indicador, índice 2 a duas gotas de indicador e índice 3 a três gotas de indicador) constam nas Tabelas 6.5 e 6.6.

TABELA 6.5: RESULTADOS DOS TESTES DO FOTÔMETRO DO METILORANGE, EM mV, COM SINAL DE BASE 3,98 v.

pH	A1	L1	V1	A2	L2	V2	A3	L3	V3
10,105	147,6	915	1331	200	917	1337	218	918	1338
9,663	162,6	918	1335	224	919	1338	266	919	1339
9,013	150,6	920	1335	207	920	1338	261	920	1339
8,499	171,5	920	1338	287	920	1339	308	920	1339
7,963	164,2	921	1336	227	921	1339	265	919	1339
7,440	151,5	919	1335	228	919	1338	286	921	1339
6,825	162,3	922	1336	218	920	1338	284	921	1339
6,090	165,3	920	1337	252	921	1339	301	920	1339
4,506	167,7	920	1337	238	921	1339	291	921	1339

TABELA 6.6: RESULTADOS DOS TESTES DO FOTÔMETRO DO AZUL DE BROMOTIMOL, EM mV, COM SINAL DE BASE 3,98 v.

pH	A1	L1	V1	A2	L2	V2	A3	L3	V3
10,105	126,6	927	1032	197,1	927	1174	214	927	1167
9,663	160,2	926	1189	214	927	1233	285	927	1157
9,013	131,1	926	1075	188,6	926	1141	240	926	1174
8,499	170,5	926	1173	219	926	1237	288	927	1175
7,963	161,2	926	1150	201	926	1140	269	927	1205
7,440	141,6	926	1130	188,6	926	1132	321	926	1275
6,825	202	926	1214	175,5	925	1177	262	926	1244
6,090	144,2	925	1252	193,8	925	1291	178,8	925	1239
4,506	140,6	919	1222	135,7	917	1229	165,9	919	1287

Alguns ajustes foram realizados e a melhor resposta obtida é apresentada na Tabela 6.7.

TABELA 6.7: RESULTADO DO TESTE DO FOTÔMETRO DO AZUL DE BROMOTIMOL PARA DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA COM O LED LARANJA COM SINAL BASE DE 3,98 V.

pH	Sinal (mV)	Δ mV
5,626	0,846	3,134
5,920	0,853	3,127
6,060	0,856	3,124
6,307	0,873	3,107
6,510	0,874	3,106
6,847	0,878	3,102
7,025	0,887	3,093
7,295	0,889	3,091
8,006	0,891	3,089

A base para a aplicação dos sensores colorimétricos, que podem realizar a determinação tanto do pH quanto da concentração de dióxido de carbono dissolvido, é o equacionamento do equilíbrio químico do sistema carbonato, onde o principal parâmetro é o pH, fazendo-se uso também das constantes de ionização do ácido carbônico.

Sabemos que o ácido carbônico possui duas etapas de dissociação, envolvendo K_{a1} e K_{a2} , que de acordo com Rocha-Filho e Silva (1992), possuem os respectivos valores de $4,45 \cdot 10^{-7}$ mol/L e $4,69 \cdot 10^{-11}$ mol/L.

Sabemos também que o pH é dado pela Equação 6.9.

$$pH = -\log [H_3O^+] \quad (6.9)$$

Da análise do equilíbrio químico obtemos a Equação 6.10 e a Equação 6.11.

$$Ka_1 = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (6.10)$$

$$Ka_2 = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (6.11)$$

Utilizando relações de balanço de massa e as devidas relações para o potencial hidrogeniônico obtemos finalmente a Equação 6.12.

$$C = \frac{10^{-2pH} + Ka_2 \cdot 10^{-pH}}{2 \cdot Ka_2 + 10^{-pH}} \left[\frac{mol}{L} \right] \quad (6.12)$$

Multiplicando este resultado pela massa molar do bicarbonato, 61,01 g/mol e pela razão entre as massas do dióxido de carbono e do bicarbonato, 0,72, e realizando o ajuste de unidades obtemos a concentração de CO₂ em mg/L.

Outra opção para determinação da concentração de dióxido de carbono é através do algebrismo que envolve algumas equações, partindo da Equação 6.13.

$$K_{CO_2} = \frac{[H_2CO_3]}{P_{CO_2} \cdot [H_2O]} = 10^{-1,47} \quad (6.13)$$

Considerando que H₂O tem valor unitário para a reação de dissociação do ácido temos uma forma de determinar a concentração molar de ácido carbônico no meio líquido pela Equação 6.14.

$$H_2CO_3 = \frac{1}{P_{CO_2 \text{ aquoso}} \cdot 10^{-1,47}} \quad (6.14)$$

onde P_{CO₂} aquoso é determinado pela Equação 6.15.

$$P_{CO_2 \text{ aquoso}} = \frac{10^{-6,35} \cdot 10^{-4,9}}{10^{-2pH}} \quad (6.15)$$

O erro poder ser encontrado com a utilização da Equação 6.16 na propagação de erros, que após análise possui grandeza 10^{-28} , logo, desprezível.

$$\frac{\partial P_{CO_2 \text{ aquoso}}}{\partial pH} = \frac{2 \cdot 10^{-6,35} \cdot 10^{-4,9} \cdot \ln(10)}{10^{2pH}} \quad (6.16)$$

Após a realização das primeiras campanhas (cujos resultados são apresentados no tópico 6.11.1) foi constatada a necessidade de calibração dos fotômetros em relação à turbidez, que atuou como forte interveniente na determinação do sinal proveniente tanto do alaranjado de metila quanto do azul de bromotimol, para tanto foi utilizada a solução padrão de formazina para simulação da turbidez em um estudo espectral, apresentado na Figura 6.24.

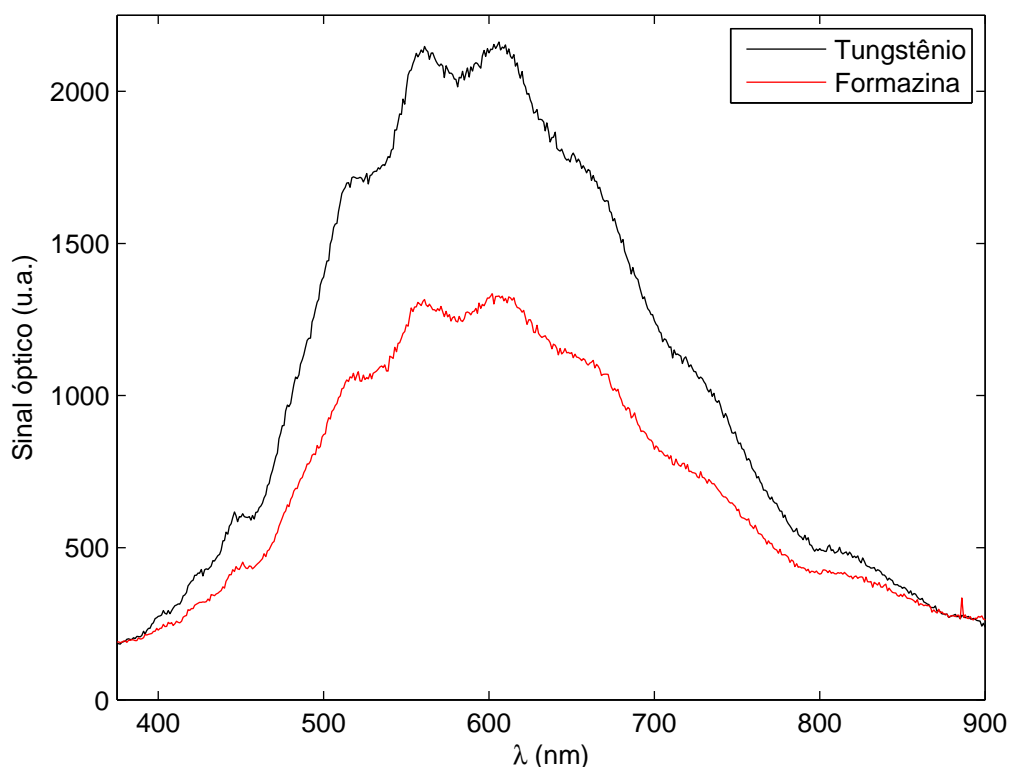


FIGURA 6.24: ESPECTRO DE TRANSMISSÃO DA FORMAZINA.

Pode-se observar a grande diferença em intensidade obtida no espectro de transmissão da formazina quando comparada com o espectro do filamento de tungstênio. Desta forma, foram realizados testes para os sensores colorimétricos em função da turbidez.

Os resultados do teste preliminar para esta determinação, que utilizou a solução padrão de formazina, é apresentada na Tabela 6.8, onde foi utilizada uma codificação para a fonte de radiação, onde B4 representa o LED verde, B5 representa o LED laranja e B6 representa o LED azul.

TABELA 6.8: RESULTADO DO TESTE PRELIMINAR PARA DETERMINAÇÃO FOTOMÉTRICA DA TURBIDEZ PARA OS SENSORES COLORIMÉTRICOS COM SINAL BASE DE 4,15 V.

Turbidez (NTU)	Sinal B4 (mV)	Sinal B5 (mV)	Sinal B6(mV)
233,5	93,4	787	428
127	108	869	650
48,7	141	1034	723
24,4	199,9	1031	1078
0,64	303	1097	1168
0,52	306	1121	1171

Uma análise da tendência do sinal gerado somente em relação à turbidez é apresentada na Tabela 6.9.

TABELA 6.9: EQUAÇÕES DAS REGRESSÕES ESTATÍSTICAS ARITMÉTICA E EXPONENCIAL E SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO R^2 EM FUNÇÃO DA TURBIDEZ.

Fonte de radiação	Equação	R^2
B4	$NTU = -1,1066(mV) + 266,15$	0,71
	$NTU = 1769,36 \exp(-25.964(mV))$	0,98
B5	$NTU = -0,6673(mV) + 733,73$	0,94
	$NTU = 6.10^7 \exp(-0,015(mV))$	0,74
B6	$NTU = -0,3376(mV) + 358,67$	0,78
	$NTU = 4066,18 \exp(-6,603(mV))$	0,98

Através de uma análise mais apurada e de alguns ajustes na sensibilidade e forma de alocação do recipiente que contém a amostra é possível encontrar boas

correlações para as fontes de radiação B5 (LED laranja) e B6 (LED verde), apresentadas na Tabela 6.10.

TABELA 6.10: EQUAÇÕES DAS REGRESSÕES ESTATÍSTICAS ARITMÉTICA E EXPONENCIAL E SEUS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO R^2 EM FUNÇÃO DA TURBIDEZ E DO pH.

Fonte de radiação	Turbidez (NTU)	Equação	R^2
B5	308	pH=10,251(mV)-1,954	0,914
		pH=1,8179exp(1,54(mV))	0,898
B5	233,5	pH=0,008(mV)-0,026	0,950
		pH=2,3916exp(0,0012(mV))	0,939
B5	131	pH=19,723(mV)-12,494	0,999
		pH=0,3426exp(3,054(mV))	0,999
B5	127,5	pH=0,0198(mV)-13,066	0,999
		pH=0,3084exp(0,0031(mV))	1
B5	48,7	pH=0,0263(mV)-22,365	0,994
		pH=0,0793exp(0,004(mV))	0,997
B5	46	pH=22,612(mV)-17,372	0,959
		pH=0,9488exp(3,537(mV))	0,948
B5	24,4	pH=0,0154(mV)-9,8538	1
		pH=0,4828exp(0,0025(mV))	0,999
B5	9	pH=21,641(mV)-17,580	0,773
		pH=0,01444exp(3,419(mV))	0,755
B6	127	pH=-0,0129(mV)+15,414	0,999
		pH=25,982exp(-0,002(mV))	0,999
B6	24,4	pH=0,0083(mV)-2,1281	0,993
		pH=1,6452exp(0,0013(mV))	0,995
B6	0,52	pH=-0,0137(mV)+24,209	0,723
		pH=104,37exp(-0,002(mV))	0,704

Observa-se que as correlações entre os valores de turbidez 127,5 e 24,4 NTU possuem valores bastante altos, ressaltando a qualidade do sensor produzido. No entanto, para valores de turbidez muito altos, 233,5 NTU, e muito baixos, 0,52 NTU, os valores das correlações sofrem alterações.

Isto pode ser explicado para a alta turbidez (233,5 NTU) em virtude da dissolução da solução de formazina não ser estável o suficiente, gerando um corpo de fundo, ou corpo de saturação/precipitação, de forma bastante rápida, dificultando na manutenção da qualidade do sinal já que estas variações em funções desses corpos de fundo interferem sobremaneira no caminho óptico, atuando como centros espalhadores.

Já para as correlações de baixa qualidade obtidas para a baixa turbidez (0,52 NTU) podem ser explicadas pela dificuldade em manter os valores de pH estáveis em longo período de tempo, ou tempo suficiente para a realização dos testes no melhor nível de confiabilidade possível, ressaltando que as variações de pH eram feitas em água deionizada.

Relacionando-se os parâmetros e equações apresentadas anteriormente pode-se obter a construção de um equacionamento baseado em uma calibração bidimensional dos sensores colorimétricos, optando-se pela fonte de radiação B5 (LED laranja) para a determinação do sinal proveniente da coloração causada pelo azul de bromotimol e pelas fontes de radiação B4 (LED azul) e B6 (LED verde) para a determinação do sinal proveniente da turbidez (a fonte B4 (LED azul) apresentou um tempo de estabilização do sinal menor do que as outras fontes de radiação utilizadas nos testes), obtendo-se as Equações 6.17 e 6.18.

$$pH = (-75,728e^{-25,964(mV_{B4})} + 23,679)mV_{B5} + (100,322e^{-25,964(mV_{B4})} - 19,138) \quad (6.17)$$

onde mV_{B4} e mV_{B5} são os sinais obtidos com o sensor colorimétrico.

$$pH = (-174,030e^{-6,603(mV_{B6})} + 23,679)mV_{B5} + (230,552e^{-6,603(mV_{B6})} - 19,138) \quad (6.18)$$

onde mV_{B6} e mV_{B5} são os sinais obtidos com os sensores colorimétricos.

Desta forma temos dois sensores colorimétricos que utilizam de fontes de radiação distintas para determinação do efeito da turbidez no pH e conseqüentemente na concentração de dióxido de carbono presente nas amostras.

Assim, temos as seguintes definições, apresentadas a seguir, para os sensores colorimétricos desenvolvidos.

- a) Sensor colorimétrico com radiação B4 para determinação da turbidez, que será denominado para fins de identificação como sensor colorimétrico B4;
- b) Sensor colorimétrico com radiação B6 para determinação da turbidez, que será denominado para fins de identificação como sensor colorimétrico B6;

As incertezas são obtidas respectivamente através da utilização das derivadas apresentadas pelas Equações 6.19, 6.20, 6.21 e 6.22.

$$\frac{\partial pH}{\partial mV_{B4}} = (1966,201e^{-25,964(mV_{B4})})(mV_{B5}) - 2604,760e^{-25,964(mV_{B4})} \quad (6.19)$$

$$\frac{\partial pH}{\partial mV_{B5}} = -75,728e^{-25,964(mV_{B4})} + 23,679 \quad (6.20)$$

$$\frac{\partial pH}{\partial mV_{B6}} = (1149,120e^{-6,603(mV_{B6})})(mV_{B5}) - 1522,334e^{-6,603(mV_{B6})} \quad (6.21)$$

$$\frac{\partial pH}{\partial mV_{B5}} = -174,03e^{-6,603(mV_{B6})} + 23,679 \quad (6.22)$$

Os erros obtidos são 0,24% e 0,17%, respectivamente, para os sensores colorimétricos com radiação B4 e B6.

O modelo apresentado possui, portanto, calibração bidimensional (turbidez e pH), com suas superfícies apresentadas nas Figuras 6.25 (A) e 6.25 (B).

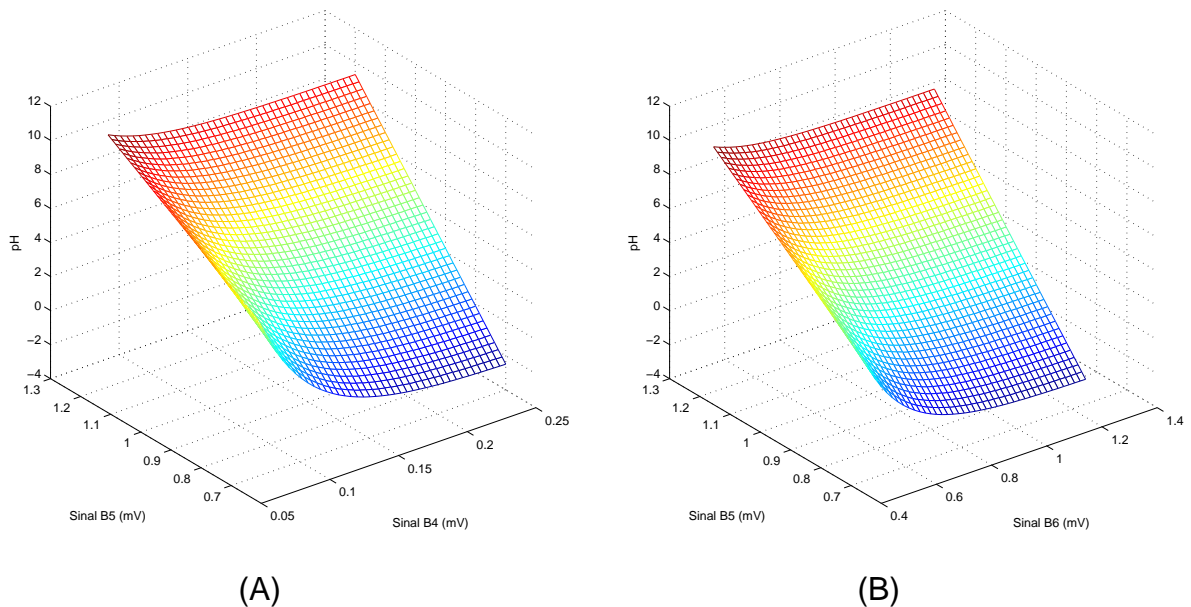


FIGURA 6.25: SUPERFÍCIE OBTIDA COM A CALIBRAÇÃO BIDIMENSIONAL COM A UTILIZAÇÃO DO LED AZUL (A) E COM O LED VERDE (B).

Em ambas as superfícies de calibração bidimensional geradas pode-se observar o efeito linear ao longo dos valores de B5 e o efeito exponencial ao longo

dos valores de B4 e B6, configurando um efeito geométrico que pode ser denominado de "efeito calha".

As superfícies de ambos os sensores colorimétricos apresentam consistência entre si, o que provocará, como será discutido no capítulo sobre os resultados, resultados de campo igualmente consistentes.

Pode-se observar também que os sensores para alguns valores de B4, B5 e B6 apresentam valores negativos de pH, que não possuem qualquer significado físico-químico e que é derivado de um comportamento puramente matemático das funções encontradas.

Assim, as frações das superfícies que possuem valores negativos de pH devem ser negligenciados para fins futuros de desempenho de sinal.

6.8. DETERMINAÇÃO POR CONDUTIVIDADE

A determinação da concentração CO_2 também pode ser feita através da condutividade elétrica. Da mesma forma que a consideração feita para o potencial hidrogeniônico (de que o mesmo é proveniente da segunda dissociação do dióxido de carbono hidratado) pode-se considerar que para a condutividade os íons que representativamente colaboram em sua conformação são o bicarbonato e o carbonato.

Segundo Branchu e Bergonzini (2004), as contribuições iônicas do somatório das concentrações de bicarbonato e carbonato são em média 66% do valor total da condutividade.

A condutividade pode ser determinada teoricamente pela aplicação do modelo apresentado por Light *et al.* (1995), representado pela Equação 6.23.

$$K = 10^{-3} \cdot \sum_i^n \Lambda_i C_i \quad (6.23)$$

onde K é a condutividade elétrica, em S/cm, Λ_i é a condutividade molar do íons "i", em Scm^2/mol , e a C_i é a concentração molar do íon "i" em um total de "n" íons, em mol/L.

Desta forma, aplicando a consideração acerca dos íons que realmente contribuem temos a Equação 6.24.

$$K = 10^{-3} \cdot (\Lambda_{H_3O^+}[H_3O^+] + \Lambda_{OH^-}[OH^-] + \Lambda_{HCO_3^-}[HCO_3^-] + \Lambda_{CO_3^{2-}}[CO_3^{2-}]) \quad (6.24)$$

Como em corpos hídricos, em função do potencial hidrogeniônico neutro a levemente ácido, a concentração de CO_3^{2-} tende a zero, logo, obtemos a Equação 6.25.

$$K = 10^{-3} \cdot (\Lambda_{H_3O^+}[H_3O^+] + \Lambda_{OH^-}[OH^-] + \Lambda_{HCO_3^-}[HCO_3^-]) \quad (6.25)$$

Como temos pelas Equações 6.26 e 6.9, as concentrações molares dos íons H_3O^+ e OH^- podemos obter a Equação 6.27.

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} \quad (6.26)$$

$$K = 10^{-3} \cdot (\Lambda_{H_3O^+}[10^{-pH}] + \Lambda_{OH^-} \left[\frac{K_w}{[H_3O^+]} \right] + \Lambda_{HCO_3^-}[HCO_3^-]) \quad (6.27)$$

Isolando o íon bicarbonato, temos finalmente a Equação 6.28.

$$[HCO_3^-] = \frac{K \cdot 10^3 - \Lambda_{H_3O^+}[10^{-pH}] - \Lambda_{OH^-} \left[\frac{K_w}{[H_3O^+]} \right]}{\Lambda_{HCO_3^-}} \quad (6.28)$$

A determinação do erro do modelo condutométrico pode ser feito pelas Equações 6.29, 6.30, 6.31, 6.32, 6.33 e 6.34, utilizando a propagação de erro apresentada no capítulo materiais e métodos.

$$\frac{\partial [HCO_3^-]}{\partial K} = \frac{1000}{\Lambda_{HCO_3^-}} \quad (6.29)$$

$$\frac{\partial [HCO_3^-]}{\partial \Lambda_{H_3O^+}} = \frac{-10^{-pH}}{\Lambda_{HCO_3^-}} \quad (6.30)$$

$$\frac{\partial[HCO_3^-]}{\partial\Lambda_{OH^-}} = \frac{-Kw}{10^{-pH}\Lambda_{HCO_3^-}} \quad (6.31)$$

$$\frac{\partial[HCO_3^-]}{\partial Kw} = \frac{-\Lambda_{OH^-}}{10^{-pH}\Lambda_{HCO_3^-}} \quad (6.32)$$

$$\frac{\partial[HCO_3^-]}{\partial pH} = \frac{-\Lambda_{H_3O^+}[10^{-pH}] \cdot \ln(10) - \frac{\Lambda_{OH^-} \cdot Kw \cdot \ln(10)}{10^{-pH}}}{\Lambda_{HCO_3^-}} \quad (6.33)$$

$$\frac{\partial[HCO_3^-]}{\partial\Lambda_{HCO_3^-}} = \frac{-1000 \cdot K + \Lambda_{H_3O^+}[10^{-pH}] + \Lambda_{OH^-} \cdot Kw \cdot 10^{-pH}}{\Lambda_{HCO_3^-}^2} \quad (6.34)$$

A variação dos valores obtidos com este modelo, em função dos erros das variáveis, é de menos que 0,13%. Contudo, devemos considerar a influência da temperatura nas condutividades molares e em Kw, apresentado na Tabela 6.11.

TABELA 6.11: VALORES DAS CONDUTIVIDADES MOLARES DO H^+ , OH^- , HCO_3^+ E KW EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

T (° C)	Λ_H	Λ_{OH}	Λ_{HCO_3}	$Kw \cdot 10^{-14}$
0	225,0400	118,3500	22,3000	0,1152
5	250,2700	133,7600	26,7000	0,1877
10	275,3800	149,6500	31,2000	0,2969
15	300,2900	165,9200	35,6000	0,4573
20	324,9200	182,4700	40,1000	0,6873
25	349,1900	199,2400	44,5000	1,0100
30	373,0300	216,1500	49,0000	1,4550
35	396,3800	233,1500	53,4000	2,0560
40	419,1800	250,1900	57,9000	2,8540
45	441,3900	267,2400	62,3000	3,8990
50	462,9800	284,2700	66,8000	5,2460
55	483,9000	301,2600	71,2000	6,9570
60	504,1300	318,2000	75,7000	9,1030
65	523,6700	335,1100	80,1000	11,7600
70	542,4900	351,9900	84,6000	15,0100
75	560,6000	368,8800	89,0000	18,9300
80	578,0000	385,8100	93,5000	23,6200
85	594,7100	402,8200	97,9000	29,1700
90	610,7500	419,9900	102,4000	35,6700
95	626,1400	437,3700	106,8000	43,2100
100	640,9200	455,0500	111,3000	51,9000

Assim, torna-se possível a determinação da concentração de dióxido de carbono dissolvido considerando o sistema carbonato (apresentado no subcapítulo 4.2), já que estequiometricamente a razão de dióxido de carbono para bicarbonato é 1:1, basta multiplicarmos a $[\text{HCO}_3^+]$ pela massa molar do dióxido de carbono 44,0095 g/mol.

Após as campanhas preliminares, apresentadas no item 6.12.1, certa diferença entre os valores de dióxido de carbono foram encontrados em relação à titulometria alcalimétrica, porém, melhores resultados foram obtidos nas campanhas efetivas apresentadas no item 6.12.2.

Tal constatação permite a inferência de que outros íons presentes nas águas do local de estudo possuem uma maior significância para a aplicação do modelo condutométrico composto.

Um estudo mais detalhado sobre os íons apresentados na Tabela 6.12 é necessário na investigação da sua real contribuição no valor da condutividade, tanto por sua concentração presente em corpos hídricos quanto por sua condutividade molar.

TABELA 6.12: ÍONS MAIS COMUMENTE PRESENTES EM ÁGUAS NATURAIS E SUAS RESPECTIVAS MOLARIDADES.

Íon	Condutividade molar Λ (S.cm ² /mol)
Cl ⁻	76,31
Na ⁺	50,08
SO ₄ ⁻²	80,00
Mg ⁺²	53,00
Ca ⁺²	59,47
K ⁺	73,48

FONTE: Lide (1996).

Observando-se as características do meio e as justificativas para a produção de gases de efeito estufa em reservatórios, apresentados no item 4.2, o íon mais provável de ser significativamente importante para a condutividade é o sulfato SO₄⁻². Logo, um estudo direcionado para este componente se torna relevante.

6.9. SENSOR COMERCIAL

Como a pesquisa tem como objetivo o estudo de técnicas alternativas de determinação de dióxido de carbono, a aquisição de um sensor específico de dióxido de carbono que esteja disponível no mercado contribui para a avaliação proposta ao propiciar um parâmetro de comparação de mercado.

Para fins de comparação também foi testado um sensor disponível comercialmente, o sensor comercial escolhido para determinação da concentração de dióxido de carbono foi o TGS-4161 da Figaro.

A Figura 6.26 apresenta a resposta do sensor para determinados gases, ressaltando a alta sensibilidade para o dióxido de carbono. Para o funcionamento do sensor comercial se faz necessário o uso de um amplificador operacional com baixa corrente de polarização, por exemplo, o TLC271, indicado no próprio *datasheet* do componente (Figura 6.27). Sem essa consideração, o componente não apresenta diferença de potencial pela presença de dióxido de carbono de forma detectável.

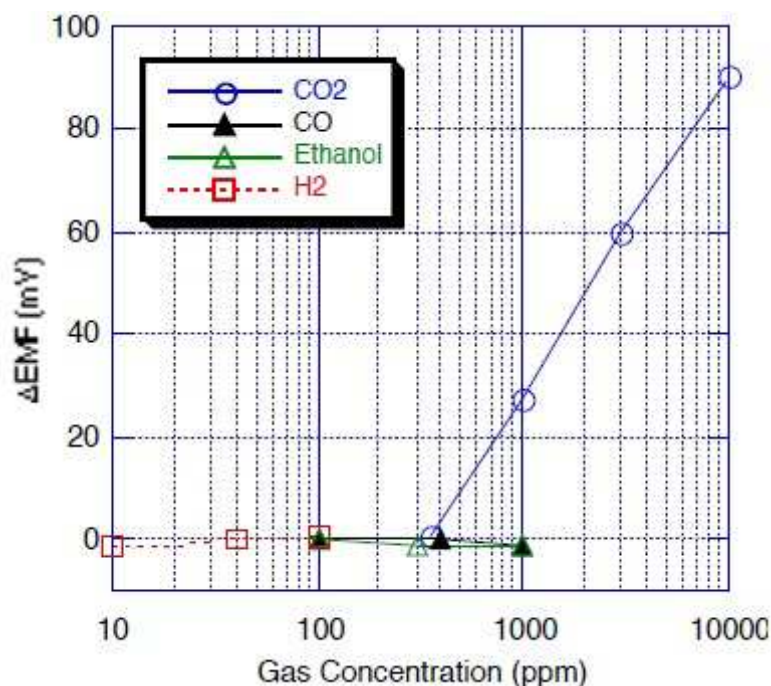


FIGURA 6.26: CURVAS CARACTERÍSTICAS DO SENSOR COMERCIAL TGS-4161.

FONTE: Figaro Inc. Datasheet TGS-4161.

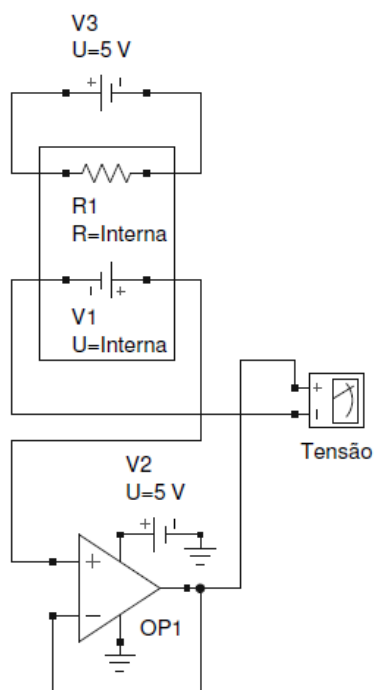


FIGURA 6.27: CIRCUITO BASE UTILIZADO PARA A IMPLEMENTAÇÃO DO SENSOR COMERCIAL.

FONTE: Figaro Inc. Datasheet TGS-4161.

Para a regulação da tensão de entrada, ou de alimentação, do sensor comercial adquirido foi desenvolvido circuito eletrônico próprio (Figura 6.28).

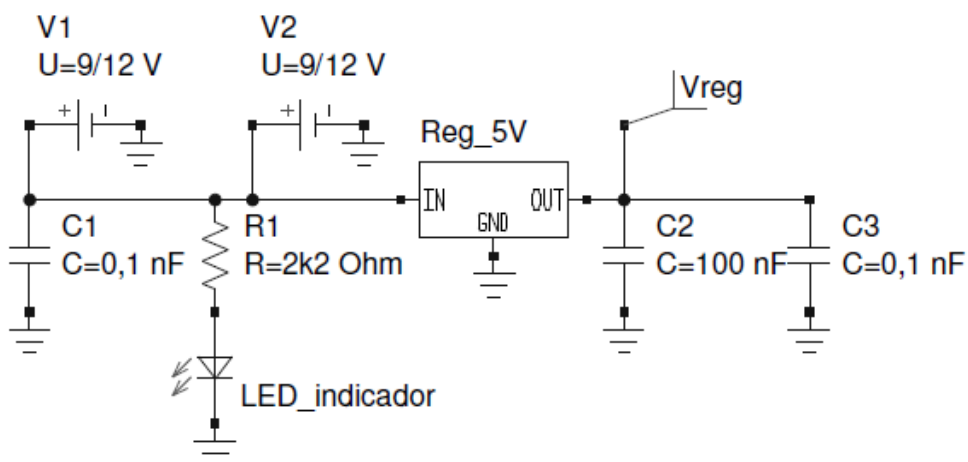


FIGURA 6.28: CIRCUITO UTILIZADO PARA REGULAR A ALIMENTAÇÃO DO SENSOR COMERCIAL.

Observa-se o caráter logarítmico da resposta deste componente ao dióxido de carbono. Outro fator a ser considerado é o tempo de resposta necessário para uma resposta estável do componente, aproximadamente 90 segundos após realizados os procedimentos necessários para o desprendimento dos gases.

6.10. CLASSIFICAÇÃO DAS TÉCNICAS DESENVOLVIDAS

A classificação das técnicas desenvolvidas foi necessária devido à variedade de princípios de funcionamento utilizados.

Observa-se a possibilidade de classificação das técnicas quanto a três fatores distintos:

- a) Quanto à determinação da concentração de dióxido de carbono (direta ou indiretamente);
- b) Quanto à fase na qual é realizada a determinação (líquida ou gasosa);
- c) Quanto à necessidade de utilização do tempo envolvido na determinação (dependentes do tempo, também chamados de reônomo, e não-dependentes do tempo, também chamados esclerônomo).

Desta forma a classificação das técnicas alternativas se deu como segue:

- a) Técnica acústica (direta, gasosa e reônomo);
- b) Técnicas colorimétricas (indireta, líquida e esclerônomo);
- c) Técnica de absorção (direta, gasosa e esclerônomo);
- d) Técnica do sensor comercial (direta, gasosa e reônomo);
- e) Técnica condutométrica (indireta, líquida e esclerônomo).

Conforme apresentado anteriormente, as técnicas indiretas possuem maior facilidade de aplicação em função dos parâmetros que utilizam para sua determinação, diferentemente das técnicas diretas que exigem um maior rigor já que

as mesmas baseiam-se em algum efeito causado sobre o componente em estudo propriamente dito.

A técnica que envolve a aplicação do sensor comercial foi considerada dependente do tempo em função do período necessário para que o mesmo estabilize para fornecer um sinal confiável para a aplicação em campo.

6.11. CAMPANHAS E VALIDAÇÃO DOS SENSORES COLORIMÉTRICOS

Para o desenvolvimento do presente trabalho foram necessárias campanhas diferenciadas que focavam objetivos específicos. As campanhas foram divididas em campanhas preliminares e campanhas efetivas. As campanhas preliminares têm por objetivo a verificação das deficiências das técnicas propostas no tocante à sua aplicação em campo, visando a determinação dos principais fatores intervenientes que muitas vezes não podem, em um primeiro momento, ser verificados em laboratório de análises. As campanhas efetivas têm por objetivo a aplicação da técnica em campo na sua forma final, ou até o ponto definido como suficiente para a apresentação deste trabalho, e seus resultados correlatos.

A determinação dos valores de dióxido de carbono hidratado (ácido carbônico), bicarbonato e carbonato foram realizados através da Tabela 4.7 e das Equações 6.35 e 6.36 apresentadas por Filho *et al.* (2002), com a alcalinidade total determinada como apresentada anteriormente.

$$HCO_3^- \left[\frac{mg}{L} \right] = \frac{\frac{Alc_{total}}{50} + 10^{3-pH} - 10^{pH-11}}{1 + (9,38 \cdot 10^{pH-11})} 61,02 \quad (6.35)$$

$$CO_3^{2-} \left[\frac{mg}{L} \right] = \frac{HCO_3^-}{61,02} \cdot 9,38 \cdot 10^{pH-11} \cdot 30,01 \quad (6.36)$$

6.11.1. Campanhas Preliminares

As campanhas preliminares foram realizadas nos dias 27 de maio e 18 de agosto de 2012 visando a realização dos testes dos sistemas de captação acústica, absorção molecular e sensor comercial e de determinação através de colorimetria, respectivamente.

Na campanha preliminar do dia 27 de maio foram testados os sensores de captação acústica, absorção molecular e o sensor comercial, avaliando não somente a real variação do sinal obtido, mas também as dificuldades de operação em relação à entrada da amostra no sistema de análise e a captação dos sinais provenientes dos sensores. Na campanha do dia 18 de agosto foram testados os sensores colorimétricos, que não necessitam da utilização de um computador portátil para captação dos sinais.

Foi escolhido um ponto de máxima profundidade do reservatório para a realização destes testes, uma vez que a máxima profundidade vem a ser o local de estudo crítico para a determinação da concentração de gases de efeito estufa.

O acompanhamento dos parâmetros adicionais, além dos que são objetivo da pesquisa, visa a obtenção das estratificações limnológicas. Estas estratificações, além de auxiliarem no entendimento da dinâmica química do sistema carbonato, oferecem uma maior oportunidade de correlações entre os parâmetros para uma avaliação dos possíveis fatores intervenientes nas análises.

Os resultados das campanhas preliminares são apresentados nas Figuras 6.29 e 6.30, onde se pode observar o comportamento dos parâmetros adicionais medidos e da alcalinidade total (os valores brutos podem ser encontrados nos APÊNDICES B e C).

Tanto as campanhas preliminares quanto as campanhas efetivas foram realizadas no ponto geográfico 25° 49.486'S, 49° 4.014'W. Inicialmente a disposição dos pontos de amostragens deveria seguir o exemplo de Casper *et al.* (2000), onde houve coletas em diferentes profundidades em locais distintos, porém, dificuldades operacionais forçaram que o estudo fosse realizado sob apenas um ponto de amostragem localizado em região de maior profundidade do reservatório.

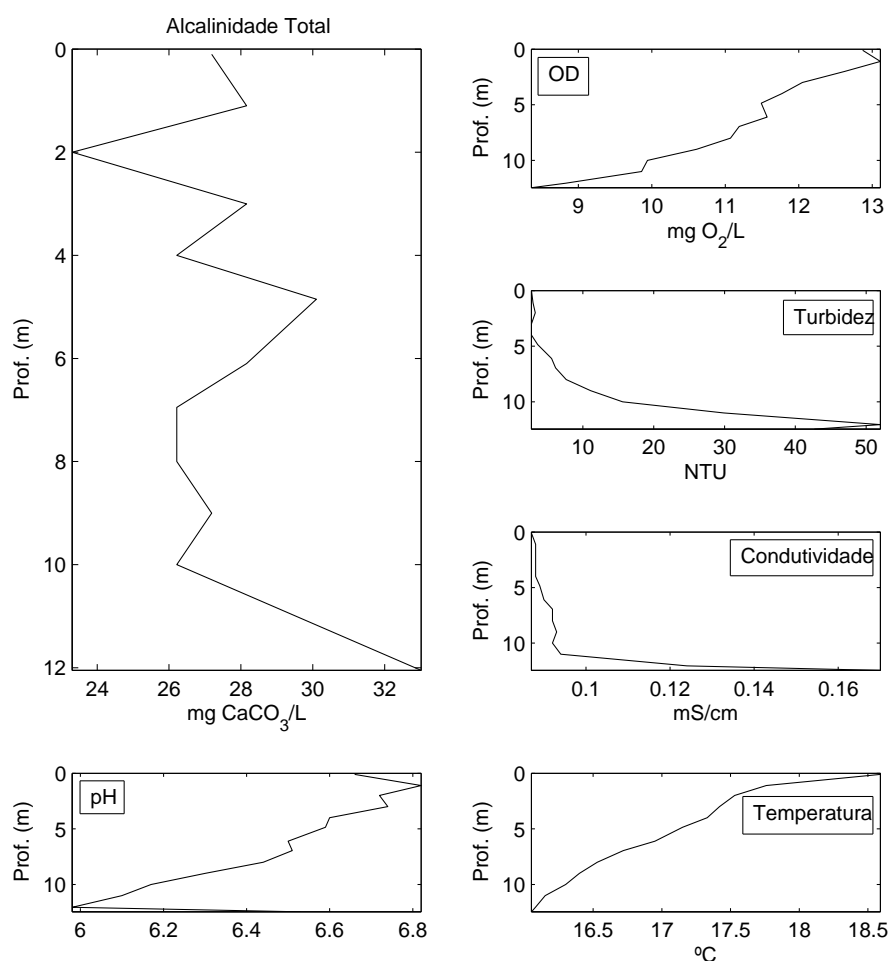


FIGURA 6.29: RESULTADOS OBTIDOS PARA OS PARÂMETROS ALCALINIDADE TOTAL, pH, TEMPERATURA, CONDUTIVIDADE E OXIGÊNIO DISSOLVIDO PARA A CAMPANHA PRELIMINAR DO DIA 27 DE MAIO.

Na campanha do dia 27 de maio pode-se observar, na Figura 6.29, o aumento da turbidez com crescer da profundidade do reservatório no ponto de coleta, principalmente após os 5 primeiros metros. Ressalta-se que a presença de turbidez interfere em técnicas de determinação de substâncias com princípios de funcionamento espectroscópicos, consistindo em fator de preocupação para o sucesso dos sensores fotométricos propostos.

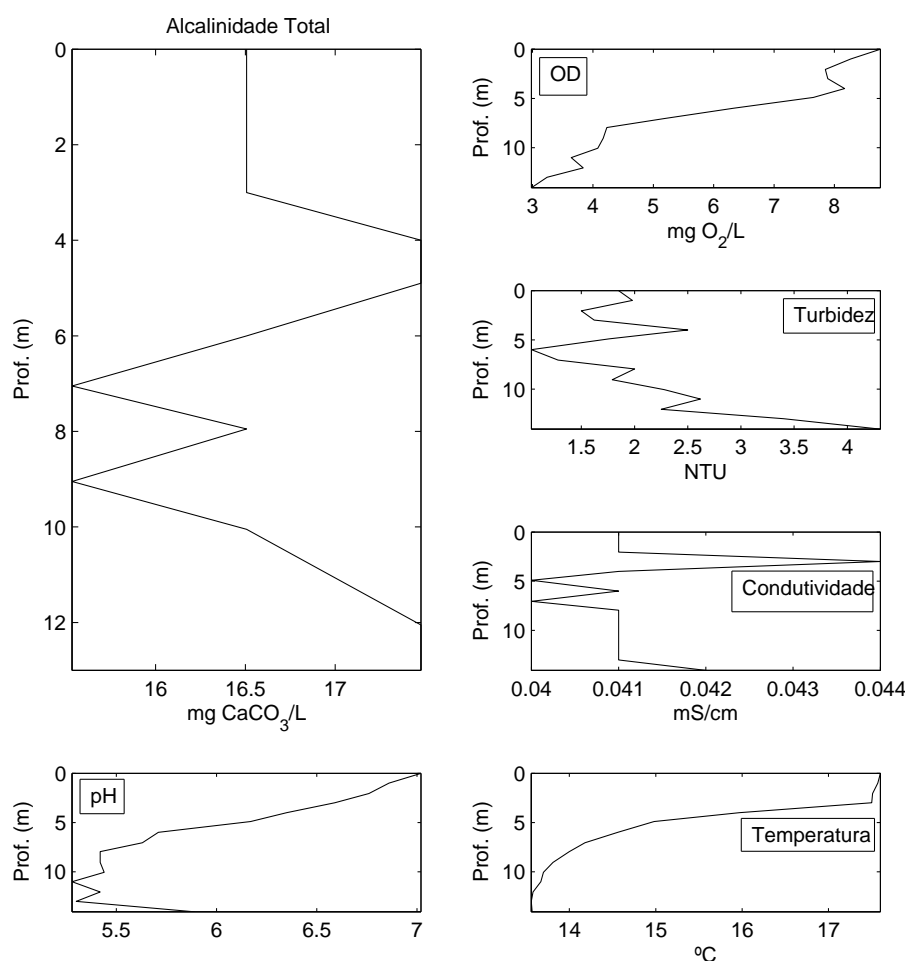


FIGURA 6.30: RESULTADOS OBTIDOS PARA OS PARÂMETROS ALCALINIDADE TOTAL, pH, TEMPERATURA, CONDUTIVIDADE E OXIGÊNIO DISSOLVIDO PARA A CAMPANHA PRELIMINAR DO DIA 18 DE AGOSTO.

Observando-se as Figuras 6.29 e 6.30 é possível identificar estratificações térmica e químicas, através dos parâmetros oxigênio dissolvido e pH.

Na campanha do dia 18 de agosto pode-se observar, na Figura 6.34, o comportamento anômalo da turbidez ao longo do perfil de profundidade. Ressalta-se que nesta campanha a baixa turbidez registrada pela sonda multiparâmetro não era compatível com o resultado visual obtido, uma vez que acima de 30 NTU já se pode identificar alteração visual, nas amostras trazidas para a superfície.

Através do uso das Equações 6.3, 6.35 e 6.36 foram obtidas as concentrações de bicarbonato, carbonato e ácido carbônico, apresentados na Tabela 6.13.

TABELA 6.13: RESULTADOS DA CONCENTRAÇÃO DE BICARBONATO, CARBONATO E ÁCIDO CARBÔNICO (DIÓXIDO DE CARBONO HIDRATADO) EM mg/L PARA A CAMPANHA PRELIMINAR DO DIA 27 DE MAIO E 18 DE AGOSTO.

Prof, (m)	27 de maio (mg/L)			18 de agosto (mg/L)		
	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻²	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻²	H ₂ CO ₃
Superfície	33,177	0,007	15,983	20,125	0,010	4,232
1	34,349	0,010	11,448	20,135	0,007	6,120
2	28,435	0,007	11,931	20,141	0,005	7,707
3	34,355	0,009	13,766	20,151	0,004	11,406
4	31,996	0,006	17,698	21,352	0,002	21,002
5	36,735	0,007	20,792	21,368	0,001	31,811
6	34,372	0,005	23,935	20,263	0,000	87,000
7	32,002	0,005	21,777	19,102	0,000	98,606
8	32,007	0,004	25,590	20,376	0,000	170,589
9	33,203	0,003	36,644	19,191	0,000	160,668
10	32,031	0,002	47,686	20,366	0,000	162,827
12	40,350	0,002	93,039	21,561	0,000	180,509
13				21,635	0,000	238,774

Na campanha do dia 18 de agosto comportamento semelhante foi observado. Observam-se as grandes diferenças nas concentrações de dióxido de carbono hidratado (ácido carbônico) obtidos para ambos os dias de campanhas preliminares, o que possibilita inferir que o meio possui inconstância temporal na manutenção de suas características.

Utilizando o critério de Wurts e Durborow (1992) obtemos os seguintes resultados, baseados nas medidas de alcalinidade total, pH e temperatura, apresentados na Tabela 6.14.

TABELA 6.14: RESULTADOS DA CONCENTRAÇÃO, EM mg/L, DE DIÓXIDO DE CARBONO DISSOLVIDO PARA AS DUAS CAMPANHAS PRELIMINARES REALIZADAS UTILIZANDO O CRITÉRIO PROPOSTO POR WURTS E DURBOROW (1992).

Prof. (m)	27 de maio	18 de agosto
Superfície	13,18	3,51
1	9,47	5,14
2	10,08	6,47
3	11,63	9,45
4	4,63	18,14
5	17,35	27,77
6	20,44	61,47
7	18,68	58,31
8	21,77	62,19
9	31,57	58,76
10	40,69	62,57
12	79,48	66,42
13		66,45

Pode-se observar grande diferença dos valores encontrados através da aplicação das equações apresentadas por Filho *et al.* (2002) e pelo critério apresentado por Wurts e Durborow (1992), sendo necessária uma melhor análise na aplicação de um ou outro critério. Para os fins propostos nas campanhas efetivas (subcapítulo 6.12.2) utilizaremos as equações apresentadas por Filho *et al.* (2002). Os valores encontrados também superam o identificado por Wurts e Durborow (1992), que afirmam que as concentrações de dióxido de carbono raramente excedem os 10 mg/L.

A aplicação da técnica condutométrica apresentou os valores de bicarbonato e dióxido de carbono dissolvido apresentados na Tabela 6.15. A diferença obtida com as técnicas pode ser mais bem explorada em estudo sobre as espécies de íons presentes no reservatório mediante a estratificação limnológica química que ocorre em relação à profundidade local.

TABELA 6.15: RESULTADOS DA CONCENTRAÇÃO, EM mg/L, DE BICARBONATO E ÁCIDO CARBÔNICO PARA AS CAMPANHAS PRELIMINARES.

Prof. (m)	27 de maio		18 de agosto	
	HCO ₃ ⁻	CO ₂	HCO ₃ ⁻	CO ₂
Superfície	90,084	43,398	43,442	9,135
1	92,941	30,976	43,456	13,209
2	93,432	39,202	43,503	16,647
3	93,681	37,538	46,665	26,413
4	93,850	51,910	45,026	44,287
5	95,325	53,954	44,908	66,857
6	96,834	67,429	45,869	196,943
7	99,545	67,739	44,956	232,069
8	99,979	79,934	45,569	381,498
9	101,320	111,820	45,796	383,397
10	100,386	149,449	46,017	367,911
12	135,969	313,517	46,073	385,721
13			45,467	501,794

Apesar da semelhança nos comportamentos dos parâmetros alcalinidade total e condutividade, os valores encontrados através do critério proposto resultaram muito diferentes e elevados em relação aos obtidos com a titulação alcalimétrica nas campanhas preliminares. Posteriormente o modelo condutométrico aplicado apresentou boa aplicabilidade nas campanhas efetivas.

Os testes realizados com o sensor de absorção e o sensor acústico apresentaram problemas referentes à amplificação do sinal e de fatores externalizantes como ruído externo que dificultava a captação do sinal acústico. Faz-se necessário uma melhor configuração de hardware para proteção dos sensores e amostras para fins de inertização local para efetuação do procedimento operacional que viabiliza a obtenção do valor de dióxido de carbono obtido com as técnicas. Essa proteção de agentes externos deve ser feita, sobretudo, no que diz respeito à técnica acústica.

As campanhas preliminares serviram como base para o aprimoramento das técnicas apresentadas e na tentativa de suas respectivas aplicações em campo. Posteriormente, foram escolhidas duas das técnicas desenvolvidas para teste operacional de funcionamento real em campo, sendo as mesmas os sensores colorimétricos, pela sua simplicidade, fácil manuseio, necessidade mínima de reagentes para aplicação e tempo rápido de resposta em comparação com as demais técnicas apresentadas.

6.11.2. Campanhas Efetivas

As campanhas efetivas foram realizadas nos dias 25 e 26 de janeiro de 2013 visando o teste de aplicabilidade operacional dos sensores colorimétricos. As condições apresentadas no local de estudo nas datas mencionadas impossibilitaram amostragens de profundidades maiores que 10 m. Nas Figuras 6.31, 6.32 e 6.33 são apresentados os dados referentes à alcalinidade, oxigênio dissolvido, condutividade, turbidez, temperatura e pH do perfil vertical estudado (os valores brutos podem ser encontrados nos APÊNDICES D, E e F).

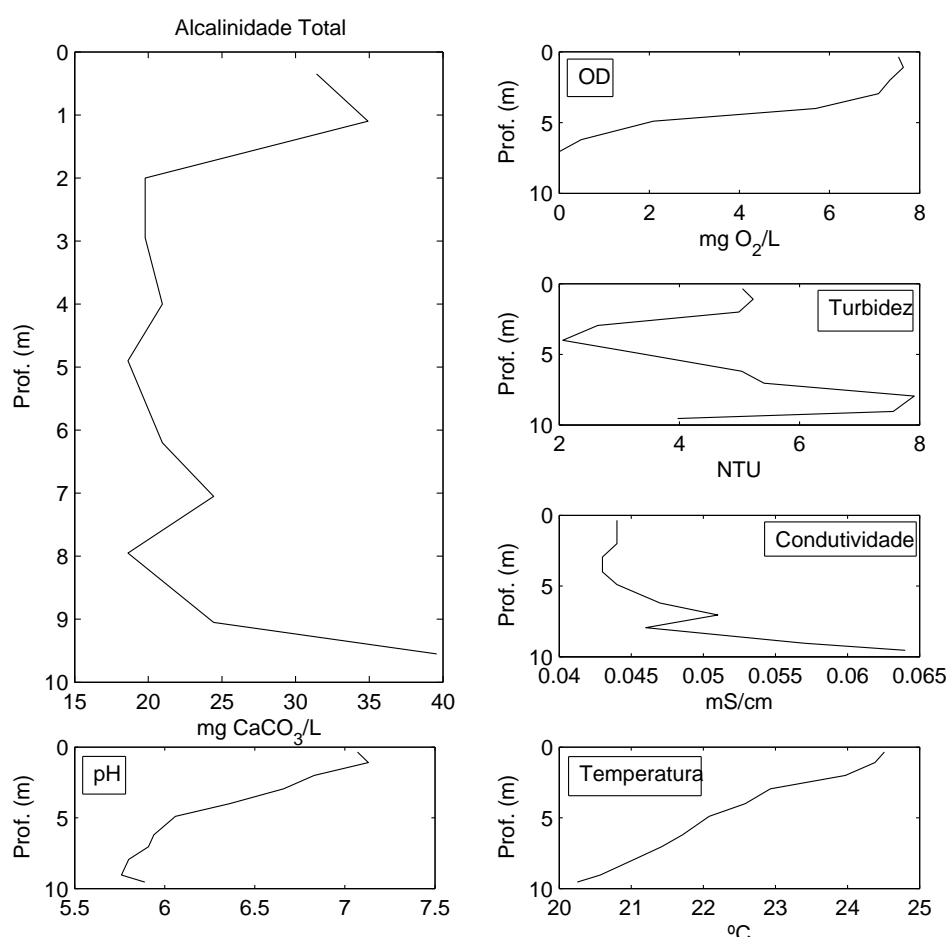


FIGURA 6.31: RESULTADOS OBTIDOS PARA OS PARÂMETROS ALCALINIDADE TOTAL, pH, TEMPERATURA, CONDUTIVIDADE, TURBIDEZ E OXIGÊNIO DISSOLVIDO PARA A PRIMEIRA CAMPANHA EFETIVA DO DIA 25 DE JANEIRO.

Podem ser observadas em todos os casos as estratificações térmicas e químicas em função da profundidade. Pode-se observar o comportamento dos parâmetros pH e condutividade, base para as técnicas de determinação indiretas desenvolvidas no presente trabalho. Conforme o esperado, estes parâmetros possuem decremento e incremento, respectivamente, devido às concentrações de dióxido de carbono e íons carbonáceos.

Na primeira campanha do dia 25 de janeiro foi observada uma variação acentuada e não tendenciosa do parâmetro turbidez. O desempenho dos sensores colorimétricos, que apresentaram erros de leitura após 7 m de profundidade, é atribuído a esta alteração acentuada que pode ter sido causada pela presença de partículas em suspensão de grande diâmetro, que atuam como agentes espalhadores de radiação. Ressalta-se que nenhuma das amostras coletadas para a aplicação dos sensores colorimétricos foi devidamente filtrada. Pode-se observar também a oxiclina decorrente da redução da concentração de oxigênio dissolvido com o incremento da profundidade do reservatório, caracterizando um aumento da atividade microbiológica anaeróbia. Igualmente pode ser observado a termoclina referente à redução do valor da temperatura com o aumento da profundidade do reservatório, parâmetro de grande importância na aplicação da técnica condutométrica já que a variação das condutividades molares depende diretamente da temperatura.

A segunda campanha do dia 25 de janeiro apresentou características semelhantes à primeira, com exceção do parâmetro turbidez, que apresentou grande constância em grande parte do perfil vertical e um abrupto aumento após os 8 m de profundidade.

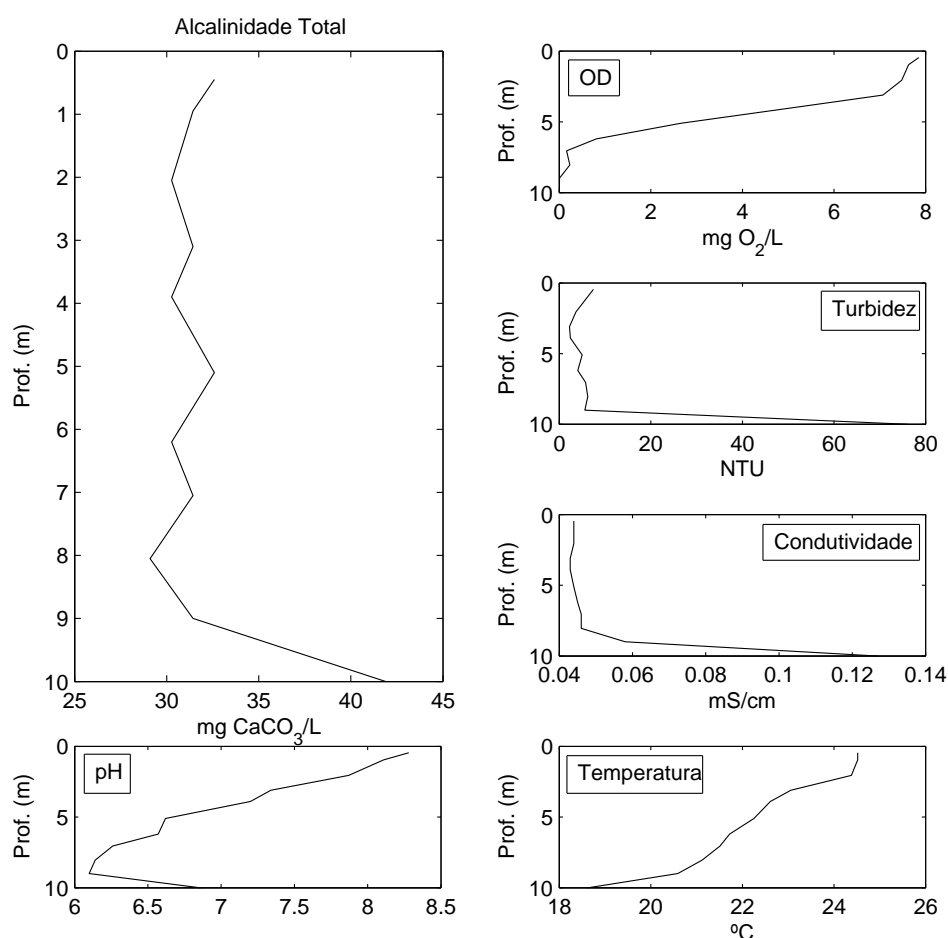


FIGURA 6.32: RESULTADOS OBTIDOS PARA OS PARÂMETROS ALCALINIDADE TOTAL, pH, TEMPERATURA, CONDUTIVIDADE, TURBIDEZ E OXIGÊNIO DISSOLVIDO PARA A SEGUNDA CAMPANHA EFETIVA DO DIA 25 DE JANEIRO.

Na campanha do dia 26 de janeiro foi constatado um comportamento semelhante aquele encontrado na segunda campanha do dia 25 de janeiro, para o parâmetro turbidez. Os valores elevados de dióxido de carbono encontrados no ponto localizado a 9 m de profundidade podem ter sido causados pela presença de partículas em suspensão de grandes dimensões, prejudicando o desempenho dos sensores colorimétricos.

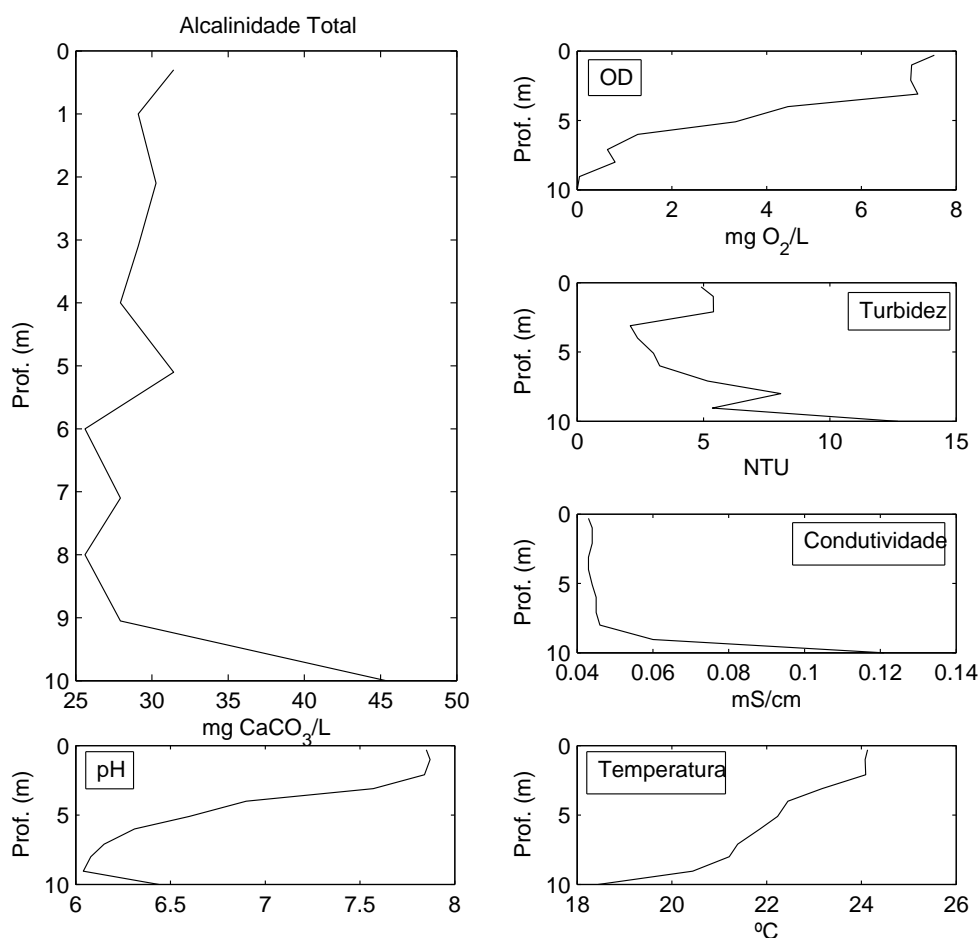


FIGURA 6.33: RESULTADOS OBTIDOS PARA OS PARÂMETROS ALCALINIDADE TOTAL, pH, TEMPERATURA, CONDUTIVIDADE, TURBIDEZ E OXIGÊNIO DISSOLVIDO PARA A CAMPANHA EFETIVA DO DIA 26 DE JANEIRO.

As Tabelas 6.16 e 6.17 apresentam as concentrações de bicarbonato, carbonato e de ácido carbônico obtidas com as campanhas dos dias 25 de janeiro e 26 de janeiro, respectivamente. Observa-se grande variabilidade dos valores obtidos nas campanhas, principalmente no que refere às profundidades mais elevadas da segunda campanha do dia 25 de janeiro e da campanha do dia 26 de janeiro.

TABELA 6.16: RESULTADOS DA CONCENTRAÇÃO DE BICARBONATO, CARBONATO E ÁCIDO CARBÔNICO (DIÓXIDO DE CARBONO HIDRATADO) EM mg/L PARA AS CAMPANHAS DO DIA 25 DE JANEIRO.

Prof. (m)	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻²	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻²	H ₂ CO ₃
Superfície	63,852	0,035	12,366	65,014	0,571	0,776
1	70,934	0,044	11,965	63,084	0,375	1,114
2	40,228	0,013	13,539	61,088	0,209	1,875
3	40,242	0,008	20,033	63,783	0,064	6,634
4	42,632	0,005	42,345	61,460	0,045	8,824
5	37,930	0,002	75,169	66,278	0,013	36,177
6	42,682	0,002	111,509	61,550	0,011	37,695
7	49,790	0,002	139,381	63,946	0,005	79,961
8	37,975	0,001	136,950	59,225	0,004	97,626
9	49,822	0,001	197,008	63,965	0,004	115,612
10	80,570	0,003	236,175	85,179	0,028	26,754

TABELA 6.17: RESULTADOS DA CONCENTRAÇÃO DE BICARBONATO, CARBONATO E ÁCIDO CARBÔNICO (DIÓXIDO DE CARBONO HIDRATADO) EM mg/L PARA A CAMPANHA DO DIA 26 DE JANEIRO.

Prof. (m)	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻²	H ₂ CO ₃
Superfície	63,461	0,207	2,040
1	58,737	0,201	1,803
2	61,119	0,195	2,010
3	58,963	0,101	3,611
4	56,782	0,021	16,266
5	63,914	0,012	36,530
6	52,105	0,005	58,069
7	56,857	0,004	91,589
8	52,131	0,003	98,663
9	56,871	0,003	118,019
10	92,332	0,012	76,281

Pode-se observar que em todas as campanhas efetivas realizadas as concentrações de dióxido de carbono ultrapassou os 100 mg/L em profundidades elevadas. O aspecto visual das amostras e do equipamento para aplicação dos sensores colorimétricos pode ser observado nos APÊNDICES G e H. Os resultados obtidos para a determinação da concentração de dióxido de carbono através dos sensores colorimétricos podem ser observados na Figura 6.34. A cada metro de profundidade investigado com a sonda Horiba foram realizadas as coletas para a determinação pela técnica alcalimétrica e pelos sensores colorimétricos. As

amostras eram realizadas de forma única em cada ponto de amostragem. Ressalta-se que na primeira campanha do dia 25 de janeiro, realizada as 16:00 horas, os primeiros 4 m de profundidade foram amostrados sob condições de leve chuva, já a segunda campanha do dia 25 de janeiro e a campanha do dia 26 de janeiro foram realizadas, respectivamente, as 22:00 horas e 3:00 horas.

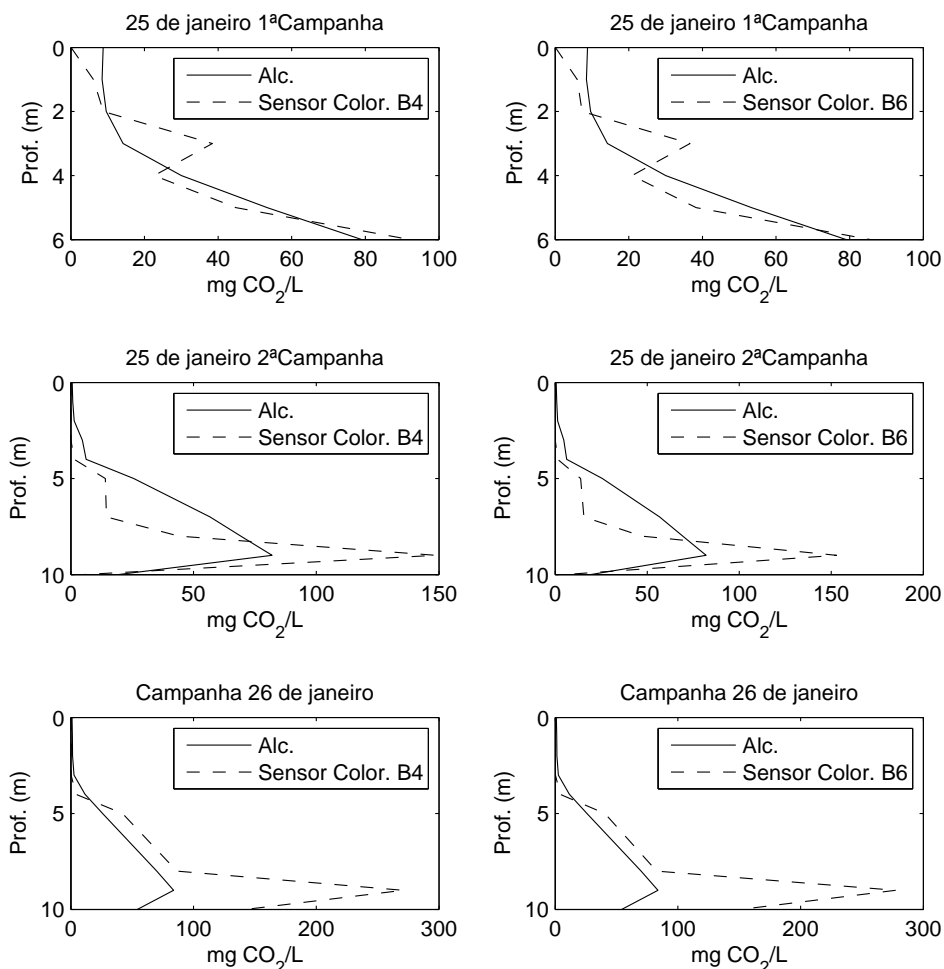


FIGURA 6.34: RESULTADOS PARA OS SENSORES COLORIMÉTRICOS NAS RESPECTIVAS CAMPANHAS DOS DIAS 25 E 26 DE JANEIRO.

Observa-se que a tendência de funcionamento dos sensores segue a concentração de dióxido de carbono obtida pela titulação alcalimétrica nas amostras coletadas. Observando-se os dois primeiros gráficos da Figura 6.35 é possível inspecionar a consistência entre ambos os sensores colorimétricos desenvolvidos

como técnicas alternativas. As campanhas seguintes apresentaram disparidade visual nas determinações de dióxido de carbono após os 7 m de profundidade, problema este que pode ter sido causado por material suspenso na massa líquida. Porém, mesmo com essa problemática na determinação da concentração de dióxido de carbono em comparação com a titulometria alcalimétrica pode-se observar a consistência entre ambos os sensores colorimétricos, ressaltando que o que dificultava a determinação nas amostras estava contido em alguma propriedade intrínseca às mesmas.

Ressalta-se que em todas as determinações pelos sensores colorimétricos, aquele que apresentou menor tempo de execução de análise foi o sensor colorimétrico B4, que utiliza fonte de radiação na faixa do azul. Este fato pode ser creditado ao fato da radiação na faixa do azul ser mais energética do que a faixa de radiação do verde, culminando em uma resposta mais rápida do sensor utilizado como receptor de radiação. Deve-se observar que a curva de resposta característica do LDR utilizado para recepção da radiação, que deve ser levada em consideração, pois *commodities* eletrônicos podem oferecer diferenças de especificações em virtude de sua produção em massa.

A comparação entre as concentrações de dióxido de carbono realizadas pela titulação alcalimétrica e pelos sensores colorimétricos pode ser observada na Figura 6.35, onde também é apresentada uma reta de 45° para visualização do comportamento conjunto dos dados. Quanto mais próximos da reta de 45 ° maior é a concordância entre as técnicas apresentadas.

Pode-se observar nas Figuras 6.34 e 6.35 que há concordância entre a titulação alcalimétrica para profundidades inferiores a 7 m ou quando as concentrações de dióxido de carbono são inferiores a 100 mg/L. Para profundidades ou concentrações superiores é possível observar diferença na determinação da substância pelas técnicas testadas.

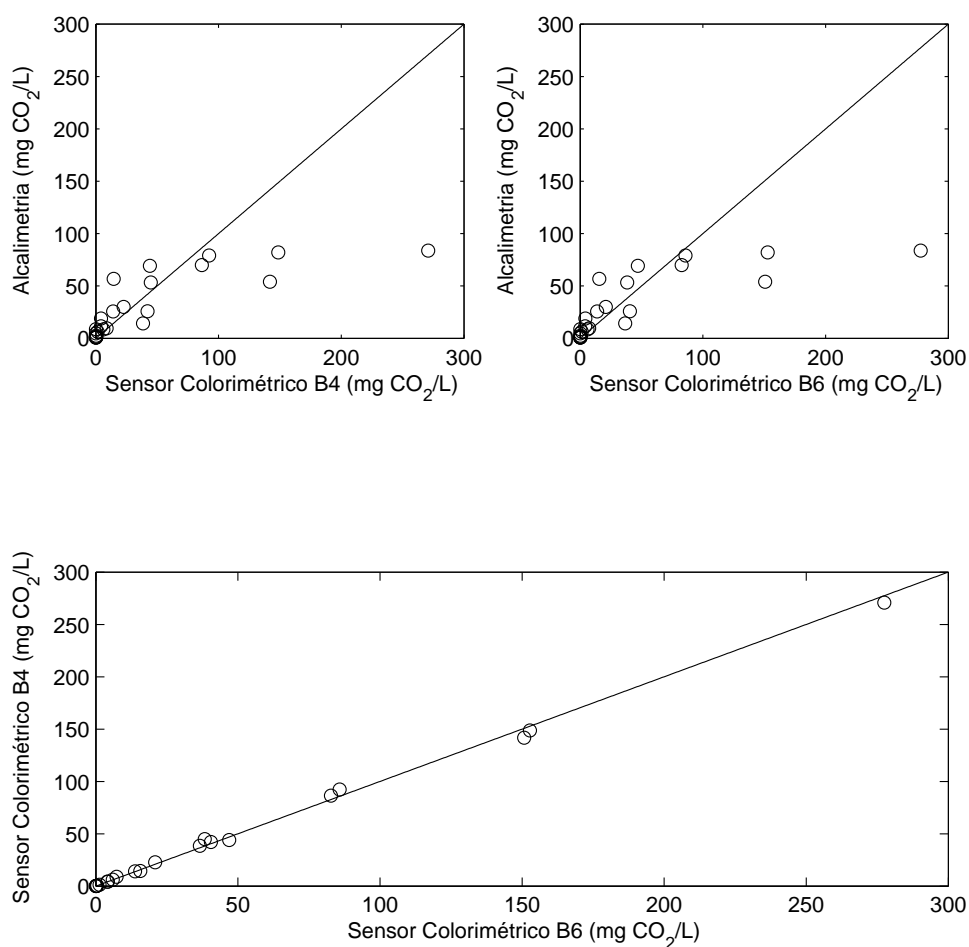


FIGURA 6.35: COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS PARA A DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DIÓXIDO DE CARBONO ATRAVÉS DAS TÉCNICAS TITULOMÉTRICA E DOS SENSORES COLORIMÉTRICOS.

Através da aplicação do teste estatístico t de Student para os dados de determinação de dióxido de carbono pela titulação alcalimétrica e para os dados de determinação de dióxido de carbono através dos sensores colorimétricos pode-se mostrar que para nenhum dos dois sensores apresentados há diferença significativa entre os valores encontrados para a concentração de dióxido de carbono para nenhuma das campanhas efetivas. Já para o sensor colorimétrico B4 na primeira campanha do dia 25 de janeiro apresentou valor de t igual a 0,0897, e para o sensor colorimétrico B6 na mesma campanha foi apresentado valor de 0,080, considerando

que o valor de t tabelado para o número de graus de liberdade apresentado na campanha para 95% de confiança é de 2,179.

A aplicação do método estatístico para os dados referentes ao sensor colorimétrico B4 na segunda campanha do dia 25 de janeiro apresentou valor de t igual a 0,212, e para o sensor colorimétrico B6 na mesma campanha foi apresentado valor de 0,166, considerando que o valor de t tabelado para o número de graus de liberdade apresentado na campanha para 95% de confiança é de 2,120. Já para o sensor colorimétrico B4 na campanha do dia 26 de janeiro apresentou valor de t igual a 0,937, e para o sensor colorimétrico B6 na mesma campanha foi apresentado valor de 0,944, considerando que o valor de t tabelado para o número de graus de liberdade apresentado na campanha para 95% de confiança é de 2,145.

Ressalta-se que além do princípio de funcionamento destes sensores serem diferenciados em relação ao método tradicional, o volume de amostra necessário para a aplicação da técnica é menor, são necessários 4 mL de amostra, e que os sensores colorimétricos não utilizam reagentes químicos ácidos ou básicos para realização da determinação de CO_2 . Desta forma, para aprimoramento do sensor pode ser aplicado um modo de especificação de volume de indicador mais preciso, por exemplo, através de uma micropipeta, do que o que foi utilizado nas campanhas efetivas, através de uma pipeta de Pasteur.

Desta forma, pode-se destacar alguns pontos para futuros estudos e desenvolvimento dos sensores colorimétricos apresentados a seguir.

- a) Melhora do hardware externo de proteção e acoplamento da amostra;
- b) Investigação da ação prejudicial de partículas de grandes dimensões no sinal colorimétrico;
- c) Melhora da precisão na injeção do agente colorante do processo;
- d) Investigação da possibilidade de maior miniaturização do módulo dos sensores colorimétricos;
- e) Implantação de um display para visualização dos resultados utilizando um PIC programável para dispensar a utilização de um multímetro.

Outra técnica que foi possível testar em campo foi a técnica condutométrica, que necessita dos parâmetros pH, temperatura e condutividade para sua aplicação.

A Tabela 6.18 apresenta os resultados obtidos com o modelo condutométrico para as campanhas efetivas realizadas.

TABELA 6.18: RESULTADOS DA APLICAÇÃO DO MODELO CONDUTOMÉTRICO PARA AS CAMPANHAS DOS DIAS 25 E 26 DE JANEIRO.

Prof. (m)	1ª Campanha 25/01		2ª Campanha 25/01		Campanha 26/01	
	CO ₂ alc. (mg/L)	CO ₂ cond. (mg/L)	CO ₂ alc. (mg/L)	CO ₂ cond. (mg/L)	CO ₂ alc. (mg/L)	CO ₂ cond. (mg/L)
Superfície	8,77	7,52	0,55	0,46	1,00	1,23
1	8,49	6,57	0,79	0,68	1,28	1,20
2	9,60	13,21	1,33	1,19	1,43	1,28
3	14,21	19,48	4,71	4,06	2,56	2,39
4	30,04	39,06	6,26	5,66	11,54	11,34
5	53,33	80,21	25,67	22,17	25,92	23,22
6	79,16	113,56	26,74	25,72	41,20	46,55
7	98,89	132,89	56,73	53,76	64,98	67,80
8	97,17	154,86	69,27	71,33	70,00	81,65
9	139,78	213,01	82,03	99,86	83,73	118,91
10	167,57	179,47	18,98	39,97	54,12	100,50

Pode-se observar a semelhança de comportamento das concentrações determinadas pela titulação alcalimétrica e pelo modelo condutométrico. A Figura 6.36 apresenta a comparação dos resultados obtidos com a alcalimetria e o método condutométrico (esquerda – resultados, direita – comparação gráfica)

Observa-se consistência predominante entre as técnicas da titulação alcalimétrica e do modelo condutométrico em relação à profundidade amostrada, havendo alguma diferença na determinação de dióxido de carbono em profundidades elevadas, porém, pode-se considerar que no presente estudo há correlação com a técnica condutométrica para concentrações inferiores a 250 mg/L.

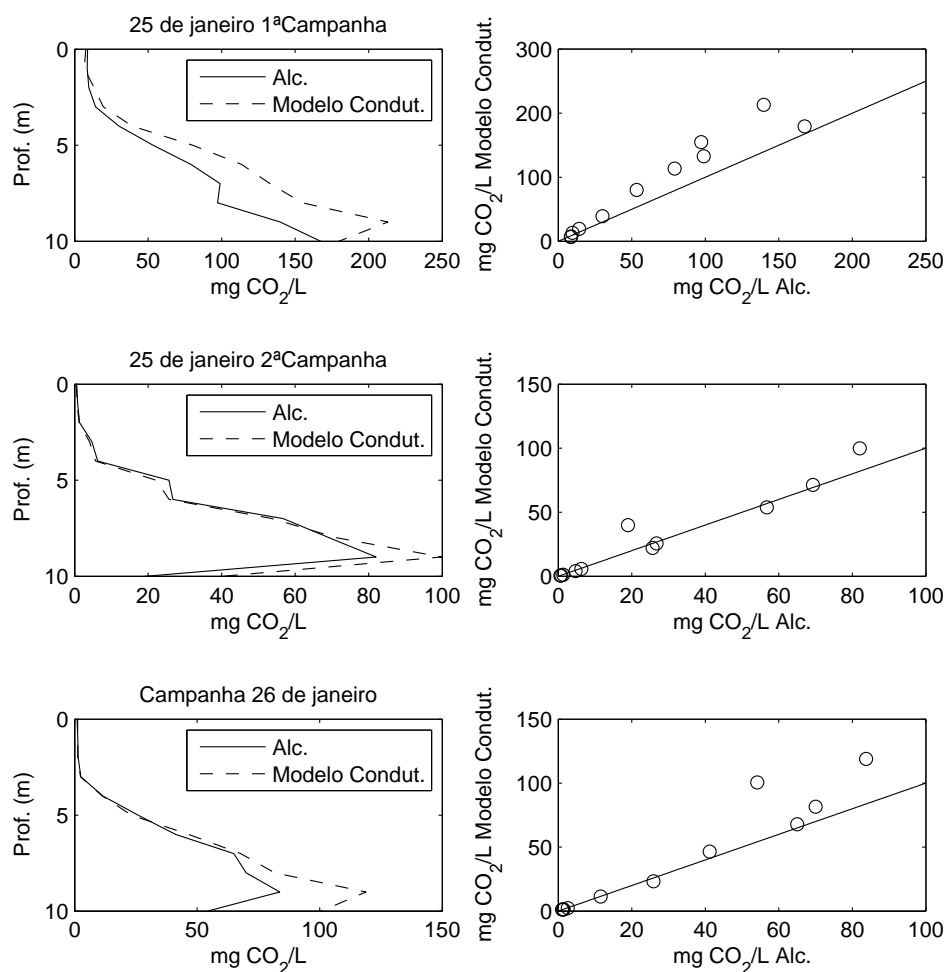


FIGURA 6.36: RESULTADOS OBTIDOS COM O MODELO CONDUTOMÉTRICO E SUA COMPARAÇÃO GRÁFICA COM A TITULAÇÃO ALCALIMÉTRICA.

A aplicação do teste estatístico t de Student para a técnica condumétrica apresentou bons resultados tanto no que tange à aplicação individual para cada campanha quanto no que tange à aplicação conjunta dos dados das três campanhas. Para a primeira campanha do dia 25 de janeiro o teste t de Student apresentou o valor de 0,5309, a segunda campanha do dia 25 de janeiro apresentou valor de 0,1412 e a campanha do dia 26 de janeiro o valor de 0,3588 para 95% de confiança, quando valor tabelado do teste acusa 2,201, ou seja, não há diferença significativa entre as técnicas de terminação de dióxido de carbono. O teste de aplicação conjunta dos dados acusou o valor de 0,8785 para 95% de confiança,

quando o valor tabelado acusa 2,0021, configurando a inexistência de uma diferença significativa entre as técnicas.

Comparando-se os resultados obtidos com os sensores colorimétricos e com o modelo condutométrico pode-se observar boa consistência entre ambos, apresentada na Figura 6.37.

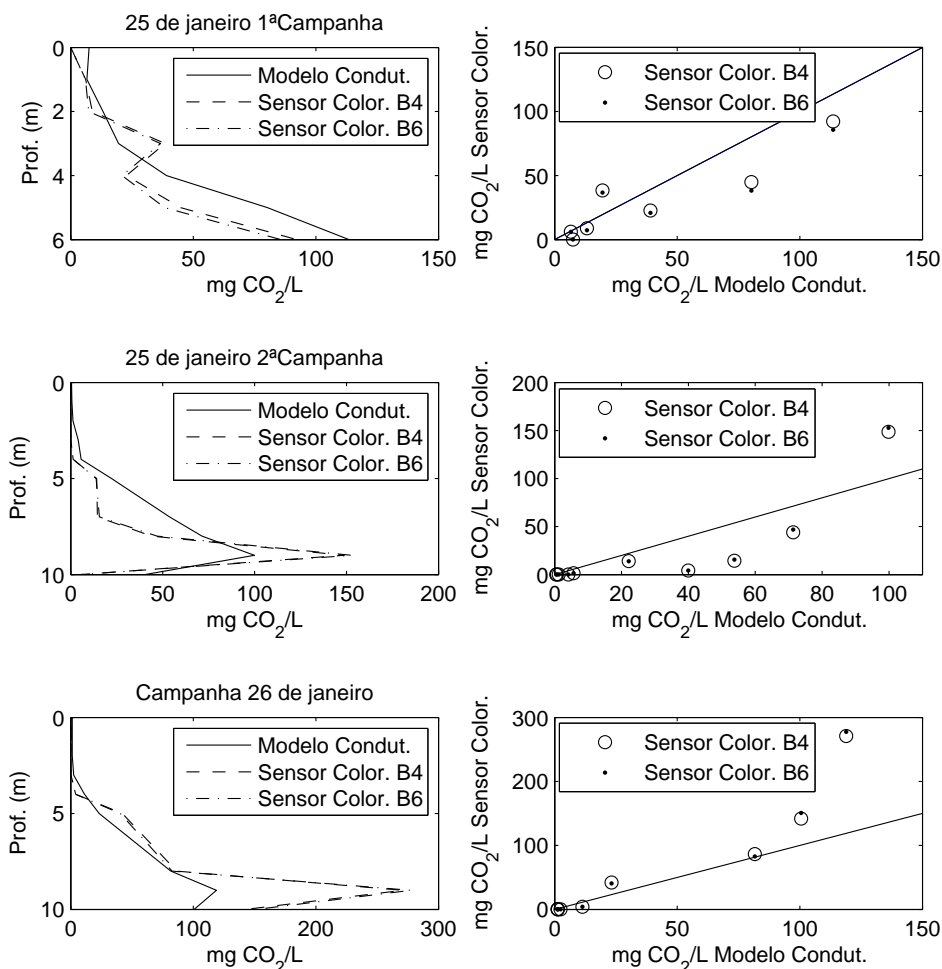


FIGURA 6.37: RESULTADOS OBTIDOS COM OS SENSORES COLORIMÉTRICOS E COM O MODELO CONDUTOMÉTRICO E SUA COMPARAÇÃO GRÁFICA.

Em todas as técnicas alternativas testadas observa-se discrepâncias na determinação de dióxido de carbono nas profundidades elevadas, ou acima de 7 m, desta forma, mais estudos são necessários para investigar a propriedade interferente no fenômeno em amostragens próximas ao leito do reservatório.

7. CONCLUSÕES

A determinação da concentração de dióxido de carbono pela titulação alcalimétrica foi possível de ser efetivada no local de testes, porém, com ressalvas para as dificuldades operacionais encontradas para a realização da mesma. As técnicas apresentadas e avaliadas possuem significativa aplicabilidade, sobretudo no que se refere à otimização logística para a realização de campanhas em locais que necessitem deslocamento de pessoal e material.

A técnica fotoacústica, apesar de sua complexidade de aplicação em campo, que exigiria uma melhor configuração de hardware, apresentou sinal que pode futuramente ser mais bem avaliado e investigado com a utilização de uma câmara ressonante e aquisição de dados por sistema microcontrolado.

As técnicas de absorção e sensores colorimétricos apresentaram boa aplicabilidade, sobretudo os sensores colorimétricos, porém, com mais testes e um melhoramento de hardware e de visualização dos sinais produzidos podem apresentar-se como uma grande alternativa instrumental. No que tange à técnica da absorção, melhores estudos devem ser realizados para estabilização e amplificação do sinal. Os testes estatísticos de significância acusaram que não há diferença estatística significativa entre a titulação alcalimétrica e os sensores colorimétricos avaliados.

A determinação através da condutividade ainda necessita de maiores testes, principalmente no que se refere aos outros íons que podem apresentar significativa contribuição. Um monitoramento periódico destes íons nos locais onde se pretende aplicar a determinação por condutividade pode representar bom modo de minimização do erro resultante das contribuições externas. Os testes estatísticos de significância acusaram que não há diferença estatística significativa entre a titulação alcalimétrica e o modelo condutométrico avaliado.

O sinal acústico proveniente do borbulhamento ainda necessita de mais isolamento do sinal de fatores externos para uma melhor repetibilidade e calibração. O sensor comercial adquirido apresentou como grande agente limitante o tempo de resposta necessário para a obtenção dos sinais.

Desta forma, um dos maiores méritos do trabalho (que porventura é sua maior contribuição) resulta na concepção e aplicação de técnicas alternativas de determinação de dióxido de carbono funcionais, menos onerosos, simples e que necessitam de uma logística mais simples para efetivação de campanhas de curta, média ou longa duração.

8. RECOMENDAÇÕES À TRABALHOS FUTUROS

A continuidade do presente trabalho pode ser pensada sobre as discrepâncias que surgiram dos testes finais de campo dos sensores colorimétricos e do modelo condutométrico, principalmente no tocante à determinação da concentração de dióxido de carbono em profundidades mais elevadas em reservatórios. Pode-se atentar duas possibilidades de agentes interferentes para as técnicas citadas, sendo as mesmas a existência da material suspenso de grandes dimensões e a concentração significativa da diferentes espécies ácidas, além da presença de íons que podem contribuir em grande parte para a condutividade elétrica do meio.

Uma melhor configuração de hardware das técnicas de absorção e do sensor acústico também pode ser estudada, com principal ênfase à técnica da absorção, que pode apresentar maior facilidade e melhores resultados por necessitar de um condicionamento de sinal que não apresenta tantas dificuldades quanto à proteção mecânica necessária ao sensor acústico. Uma alteração da técnica de determinação da taxa de dióxido de carbono emitida pelas câmaras de difusão pode ser almejada em conjunto com a absorção molecular, fornecendo então, uma medida contínua da difusão dentro da câmara.

No que diz respeito à técnica de comparação, a titulação alcalimétrica pode ser substituída pela cromatografia gasosa que, entre outros aspectos, tem a possibilidade de determinação direta da concentração de dióxido de carbono, não apresentando interferência que pode vir a ser causada por outras espécies ácidas ou íons de alta condutividade molar.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, Fernanda Vasconcelos de. **Determinação do fluxo de dióxido de carbono na interface águas naturais/atmosfera utilizando um equipamento portátil FIA/conduutométrico**. Dissertação de Mestrado defendida no Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UNICAMP para obtenção do grau de Mestre em Química. UNICAMP, 1998. 79 pg.
- ALPHA. **STANDARD METHODS**. 1998.
- BAIRD, Colin. **Química Ambiental**. 2 Ed. Bookman, 2002. 622 pg.
- BALL, David W. **The Baseline Photoacoustic Spectroscopy**. Spectroscopy. Vol. 21, nº (9). Setembro de 2006. Pg. 14 – 16.
- BARJA, Paulo Roxo. **Estudo da indução fotossintética através da técnica fotoacústica: efeitos de saturação e fotoinibição**. Dissertação apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. UNICAMP, 1996. 71 pg.
- BATES, Nicholas R.; MICHAELS, Anthony F.; KNAP, Anthony H. **Seasonal and interannual variability of oceanic carbon dioxide species at the U.S. JGOFS Bermuda Atlantic Time-series Study (BATS) site**. Deep-Sea Research II, Vol. 43, Nº 2-3, 1996. Pg. 347-383.
- BRANCHU, Philippe; BERGONZINI, Laurent. **Chloride concentrations in Lake Tanganyika: an indicator of the hydrological budget?** Hydrology and Earth System Sciences, 8(2), 2004. Pg. 256-265.
- CARVALHO, Sérgio Souza; SANTOS, Jean Douglas Moura dos; BARJA, Paulo Roxo. **Análise fotoacústica da cinética de penetração do fármaco CORDIA VERBENACEA DC. (ACHEFLAN) na pele humana (MASSAGEM versus FONOFORSE)**. XIII Encontro Latino Americano de Iniciação Científica, IX Encontro Latino Americano de Pós-Graduação – Universidade do Vale do Paraíba. São José dos Campos, 2009. 4 pg.
- CASPER, Peter; MABERLY, Stephen C.; HALL, Grahame H.; FINLAY, Bland J. **Fluxes of methane and carbon dioxide from a small productive lake to the atmosphere**. Biogeochemistry, no 49, 2000. Pg. 1 – 19.

CHEN, Chen-Tsung A.; PYTKOWICZ, Ricardo M. **On the total CO₂-titration alkalinity-oxygen system in the Pacific Ocean.** Nature, Vol. 281, nº 5730, October 4 1979. Pg. 362-365.

CHOU, Jack. **Hazardous gas monitors: a practical guide to selection, operation and applications.** New York: MacGraw-Hill Book Company, 2000. 258 pg.

COPPE. **Emissões de dióxido de carbono e de metano pelos reservatórios hidrelétricos brasileiros.** Primeiro Inventário Brasileiro de Emissões Antrópicas de Gases de Efeito Estufa, 2002. 114 pg.

COSTA, Cláudia Rejane Lima de Macedo. **Proposta de caracterização fotoacústica do nível de oleosidade da pele.** Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Bioengenharia da Universidade do Vale do Paraíba como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Biomédica. Universidade do Vale do Paraíba, 2006. 57 pg.

ELETROBRÁS, DEA, DEAA. **Emissões de dióxido de carbono e de metano pelos reservatórios hidrelétricos brasileiros: relatório final/ Centrais Elétricas Brasileiras S. A., DEA, DEAA.** Rio de Janeiro: ELETROBRÁS, 2000. 176 pg.

ESCOBAR, Luisa Fernanda. **Emissão de gases de efeito estufa em sistemas de manejo do solo no planalto médio do Rio Grande do Sul.** Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal de Santa Maria como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo. Universidade Federal de Santa Maria, 2008. 104 pg.

FIGARO INC. **TGS-4161 Datasheet.**

FILHO, Waldir Duarte da Costa; SILVA, José Carlos da; COSTA, Waldir Duarte; SANTOS, Almany Costa. **Complementação de análises físico-químicas para utilização em estudos hidroquímicos.** XII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas, Florianópolis, 2002. 5 pg.

FURTADO, Carlos Henrique Fernandes. **Monitoramento de gases causadores do efeito estufa em reservatórios de usinas hidrelétricas.** Dissertação de Mestrado defendida no Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UNICAMP para obtenção do grau de Mestre em Química. UNICAMP, 2001. 91 pg.

GRAY, David M. **pH and CO₂ Determinations Based on Power Plant Conductivity Measurements.** PowerPlant Chemistry, 7(4), 2005. Pg. 214-218.

HASS, J., MINE, M. R. M. **Previsão de Vazões de Cheia na Bacia Incremental entre Foz do Areia e Segredo**. XIV Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. ABRH. Aracaju, 2001.

HOFMAN, D. J.; BUTLER, J. H.; DLUGOKENCKY, E. J.; ELKINS, J. W.; MASARIE, K.; MONTZKA, S. A.; TANS, P. **The role of carbon dioxide on climate forcing from 1979 to 2004: introduction of the Annual Greenhouse Index**. Tellus, 58B, 2006. Pg. 614-619.

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). **Climatic Change 2001: the scientific basis**. HOUGHTON J.T.; DING, Y.; GRIGGS, D.J.; NOGUER, M.; VAN DER LINDEN P.J.; DAI, X.; MASKELL, K.; JOHNSON, C.A. (Eds). Cambridge University press, Cambridge, 2001. 881 p.

IZIDA, Thais. **Distinção de espécies e castas de formigas com a técnica FTIR – PAS**. Monografia apresentada ao Curso de Licenciatura em Física da Universidade Estadual de Mato Grosso Do Sul como requisito parcial à obtenção do grau de licenciatura em Física.

Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, 2007. 32 pg.

KEMENES, A. 2006. **Estimativa das Emissões de gases de efeito estufa (CO₂ e CH₄) pela hidrelétrica de Balbina, Amazônia Central, Brasil**. INPE, Universidade Federal do Amazonas, Tese de doutorado, 95 pg.

KREUZER, L. B. **Ultralow Gas Concentration Infrared Absorption Spectroscopy**. Journal of Applied Physics. Vol. 42, no 7. Junho de 1971. Pg. 2934 – 2943.

KUUSELA, T.; PEURA, J.; MATVEEV, B. A.; REMENNY, M. A.; STUS, N. M. **Photoacoustic gás detection using a cantilever microphone and III-V mid-IR LEDs**. Vibrational Spectroscopy 51, 2009. Pg. 289-293.

LAL, R.; KIMBLE, J.; STEWART, B.A. World soils as a source or sink for radiatively-active gases. In: LAL, R.; KIMBLE, J.; LEVINE, E.; STEWART, B.A. (Eds.) **Soil management and greenhouse effect**. Advances in Soil Science. Boca Raton: CRC Lewis Publishers, 1995. Pg. 1-7.

LENZI, Ervin; FAVERO, Luzia Otilia Bortotti. **Introdução à química da atmosfera: ciência, vida e sobrevivência**. LTC, 2009. 488 pg.

LI, Yuan-Hui; CHEN, Chen-Tung A.; Hung, Jia-Jang. **Aquatic Chemistry of Lakes and Reservoirs in Taiwan**. TAO, Vol. 8, Nº 4, December 1997. Pg. 405-426.

LIDE, David R. **CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference of chemical and physical data**. Boca Raton, CRC Press, 1996.

LIGHT, Truman S.; KINGMAN, Elizabeth A.; BEVILACQUA, Anthony C. **The conductivity of low concentrations of CO₂ dissolved in ultrapure water from 0-100 °C**. 209th American Chemical Society National Meeting, Anaheim, CA, April 2-6, 1995. 18 pg.

LIMA, Kássio M. G.; RAIMUNDO JR. Ivo M.; SILVA, Andréa Monteiro S.; PIMENTEL, Maria Fernanda. **Sensores ópticos com detecção no infravermelho próximo e médio**. Química Nova, Vol. 32, nº 6, 2009. Pg. 1635-1643.

MOTTA, Valter T.; WAGNER, Mario B. **Bioestatística**. São Paulo: Robe Editorial, 2003. 201 pg.

OLIVEIRA, Paula Marisa Sá de. **Determinação das propriedades térmicas e óticas do semicondutor CdTe por espectroscopia fototérmica**. Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física Aplicada da Universidade Federal de Viçosa como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física Aplicada. Universidade Federal de Viçosa, 2008. 56 pg.

OSBORNE, Harold S. **Biographical Memoir of Alexander Graham Bell 1847-1922**. National Academy of Sciences, Vol. XXIII, 1943. 27 pg.

PARK, Kilho. **Total Carbon Dioxide in Sea Water**. The Journal of the Oceanographical Society of Japan, vol. 21, no 2, junho de 1965. Pg 54 – 59.

PEREIRA, Daniel. **Espectroscopia fotoacústica em gases na região dos 10 µm**. Dissertação apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências. UNICAMP, 1981. 100 pg.

POLESELLO, Stefano; TARTARI, Gabriele; GIACOMOTTI, Paola; MOSELLO, Rosário; CAVALLI, Silvano. **Determination os total dissolved inorganic carbon in freshwaters by reagent-free ion chromatography**. Journal of Chromatography A, 2006. Pg. 56 – 61.

PONZONI, André Luiz de Lima. **Desenvolvimento de um sistema para caracterização de sensores de gases**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. UEM, , 2007. 105 pg.

RESENDE, Rosana Silveira. **Utilização da espectroscopia como método de análise de materiais – prospecção de biodiesel**. Monografia apresentada ao

Curso de Licenciatura Plena em Física da Universidade Federal de Rondônia, promovido pelo Departamento de Física o Campus de Ji-Paraná como requisito parcial à obtenção do grau de licenciatura em Física. Universidade Federal de Rondônia, 2009. 39 pg.

ROCHA-FILHO, Romeu Cardozo; SILVA, Roberto Ribeiro da. **Introdução aos cálculos da química**. São Paulo: Makron, McGraw-Hill, 1992. 275 pg.

ROSENCWAIG, Allan; HALL, Stan, S. **Thin-layer Chromatography and Photoacoustic Spectrometry**. Analytical Chemistry. Vol. 47, no 3. Março de 1975. Pg. 548 – 549.

RUDD, John W. M.; HARRIS, Reed.; KELLY, C. A.; HECKY, R. E. **Are Hydroelectric Reservoirs Significant Sources of Greenhouse Gases?** Ambio, Vol. 22, 1993. Pg. 246-248.

SANTOS, Marco Aurélio dos; ROSA, Luiz Pinguelli; MATVIENKO, Bohdan; SANTOS, Edbaldo Oliveira dos; ROCHA, Carlos Henrique Eça D'Almeida; SIKAR, Elizabeth; SILVA, Marcelo Bento; JUNIOR, Ayr Manoel P. B. **Emissões de gases de efeito estufa por reservatórios de hidrelétricas**. Oecol. Bras., 12(1), 2008. Pg. 116-129.

SETÚBAL, Fábio Antônio do Nascimento. **Desenvolvimento de um indicador de faixa de nível de pressão sonora de baixo custo atuando como sistema permanente de monitoramento de ruído**. Monografia apresentada ao Colegiado da Faculdade de Engenharia Mecânica do Instituto de Tecnologia da Universidade Federal do Pará para obtenção do grau de Engenheiro Mecânico, 2008. 77 pg.

SHARMA, K. K.. **Optics Principles and Applications**. Elsevier Inc., 2006. 638 pg.

SHIMADZU CORPORATION. **TOC**, 2003.

SILVA, Gabriela Ventura Alves da. **Estudo de emissões de COVs por materiais usados em interiores de edifícios**. Dissertação apresentada à Faculdade de Ciência da Universidade do Porto como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Química. Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2000. 270 pg.

SILVEIRA, C. T. **Estudo das unidades ecodinâmicas da paisagem na APA de Guaratuba/PR: subsídios para o planejamento ambiental**. Curitiba, 2005. Dissertação (Mestrado em Geologia). Universidade Federal do Paraná.

SNOEYINK, Vernon L.; JENKINS, David. **Water Chemistry**. Wiley, 1980. 480 pg.

SOUZA, Daniele Botelho de. **Determinação das fontes e composição da matéria orgânica da água e sedimento lacustres**. Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental. Universidade Federal do Paraná, 2011, 117 pg.

SOUZA, Sérgio Michielon de. **Caracterização estrutural, térmica e óptica da liga semicondutora Ga_2SE_3 e da liga intermetálica Co_xNb_{1-x} amorfa produzidas por mechanical alloying**. Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física. Universidade Federal de Santa Catarina, 2006. 111 pg.

SPIKE, Benjamin T. **The Photoacoustic Effect**. Physics 325, 2006. 9 pg.

VALENGA, Marcelo Henrique. **Sistema eletrônico para captação de sons respiratórios adventícios em animais submetidos à ventilação mecânica**. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Ciências. UTFPR, 2009. 103 pg.

VUOLO, José Henrique. **Fundamentos da teoria dos erros**. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 1996. 240 pg.

YASUDA, Márcio Tsuyoshi. **Desenvolvimento de uma metodologia baseada na técnica fotoacústica para determinar porosidade em membranas vítreas porosas**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2002. 15 pg.

WURTS, William A.; DURBOROW, Robert M. **Interactions of pH, Carbon Dioxide, Alkalinity and Hardness in Fish Ponds**. SRAC Publication nº 464, December 1992.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Código Matlab para implementação da técnica acústica.

```
function [matriz_transmutada] = matriz_a_transmutar(x)
[m,n]=size(x);
nlinhas=m;
ncolunas=n;
matriz_transmutada=ones(nlinhas,ncolunas);
matriz_a_transmutar=x;
for i=1:nlinhas
for j=1:ncolunas
if matriz_a_transmutar(i,j)<0
matriz_transmutada(i,j)=matriz_a_transmutar(i,j)*(-1);
else
matriz_transmutada(i,j)=matriz_a_transmutar(i,j);
end
end
end
plot(matriz_transmutada);
dados_a_integrar1=matriz_transmutada;
display('Método do Trapézio')
sinal_CO2=trapz(dados_a_integrar1);
display(['Sinal acústico =',num2str(sinal_CO2)]);
figure(1)
plot(x(:,1),'k')
title('Sinal acústico compilado')
xlabel('Amostragem (n)')
ylabel('Sinal u.a')
grid('on')
end
```

APÊNDICE B – Resultados da primeira campanha preliminar (27 de maio).

Prof. (m)	pH	Temp.	O.D.	Turb.	Alcal. Total	Cond.
0,10	6,66	18,59	12,87	2,76	27,19	0,087
1,10	6,82	17,76	13,11	2,96	28,16	0,088
2,00	6,72	17,53	12,63	3,27	23,30	0,088
3,00	6,74	17,42	12,05	2,73	28,16	0,088
4,00	6,60	17,33	11,77	2,72	26,22	0,088
4,85	6,59	17,15	11,49	3,61	30,10	0,089
6,10	6,50	16,95	11,57	5,57	28,16	0,090
6,95	6,51	16,72	11,19	6,13	26,22	0,092
8,00	6,44	16,53	11,07	7,65	26,22	0,092
9,00	6,30	16,40	10,61	11,10	27,19	0,093
10,00	6,17	16,30	9,94	15,60	26,22	0,092
11,00	6,10	16,15	9,86	19,90	não aval.	0,094
12,05	5,98	16,08	8,83	52,00	33,01	0,124

Onde a profundidade é apresentada em m, a temperatura em °C, o oxigênio dissolvido em mg/L, a turbidez em NTU, a alcalinidade em mg CaCO₃/L e a condutividade em µS/cm.

APÊNDICE C – Resultados da segunda campanha preliminar (18 de agosto).

Prof. (m)	pH	Temp.	O.D.	Turb.	Alcal. Total	Cond.
0	7,02	17,60	8,76	1,85	16,51	0,041
1,00	6,86	17,57	8,27	1,98	16,51	0,041
2,05	6,76	17,51	7,85	1,50	16,51	0,041
3,00	6,59	17,50	7,89	1,62	16,51	0,041
4,00	6,35	15,97	8,17	2,50	17,49	0,041
4,90	6,17	14,98	7,65	1,76	17,49	0,040
6,00	5,71	14,56	6,33	1,03	16,51	0,041
7,05	5,63	14,18	5,17	1,28	15,54	0,041
7,95	5,42	14,00	4,23	2,00	16,51	0,041
9,05	5,42	13,81	4,17	1,79	15,54	0,041
10,05	5,44	13,70	4,08	2,28	16,51	0,041
11,00	5,28	13,67	3,64	2,62	não aval.	0,041
12,05	5,42	13,58	3,84	2,25	17,49	0,041
13,00	5,30	13,56	3,24	3,40	17,49	0,041
14,05	5,89	13,57	2,98	4,31	não aval.	0,042

Onde a profundidade é apresentada em m, a temperatura em °C, o oxigênio dissolvido em mg/L, a turbidez em NTU, a alcalinidade em mg CaCO₃/L e a condutividade em µS/cm.

APÊNDICE D – Resultados da primeira campanha efetiva (25 de janeiro).

Prof. (m)	pH	Temp.	O.D.	Turb.	Alcal. Total	Cond.
0.35	7.07	24.51	7.53	5.05	52,38	0.044
1.10	7.13	24.38	7.64	5.23	58,20	0.044
2.00	6.83	23.97	7.34	4.99	32,98	0.044
2.95	6.66	22.93	7.09	2.64	32,98	0.043
4.00	6.36	22.58	5.69	2.06	34,92	0.043
4.90	6.06	22.08	2.09	3.29	31,04	0.044
6.20	5.94	21.71	0.49	5.04	34,92	0.047
7.05	5.91	21.42	0.00	5.41	40,74	0.051
7.95	5.80	21.04	0.00	7.91	31,04	0.046
9.05	5.76	20.57	0.00	7.56	40,74	0.057
9.55	5.89	20.25	0.00	3.97	65,96	0.064

Onde a profundidade é apresentada em m, a temperatura em °C, o oxigênio dissolvido em mg/L, a turbidez em NTU, a alcalinidade em mg CaCO₃/L e a condutividade em µS/cm.

APÊNDICE E – Resultados da segunda campanha efetiva (25 de janeiro).

Prof. (m)	pH	Temp.	O.D.	Turb.	Alcal. Total	Cond.
0.45	8.28	24.52	7.85	7.45	54,32	0.044
0.95	8.11	24.52	7.63	6.29	52,38	0.044
2.05	7.87	24.38	7.48	3.64	50,44	0.044
3.10	7.34	23.06	7.07	2.23	52,38	0.043
3.90	7.20	22.61	5.32	2.43	50,44	0.043
5.10	6.62	22.25	2.65	5.00	54,32	0.044
6.20	6.57	21.72	0.81	4.06	50,44	0.045
7.05	6.26	21.51	0.16	5.77	52,38	0.046
8.05	6.14	21.12	0.23	6.23	48,50	0.046
9.00	6.10	20.59	0.00	5.58	52,38	0.058
10.00	6.86	18.62	0.00	76.1	69,84	0.127

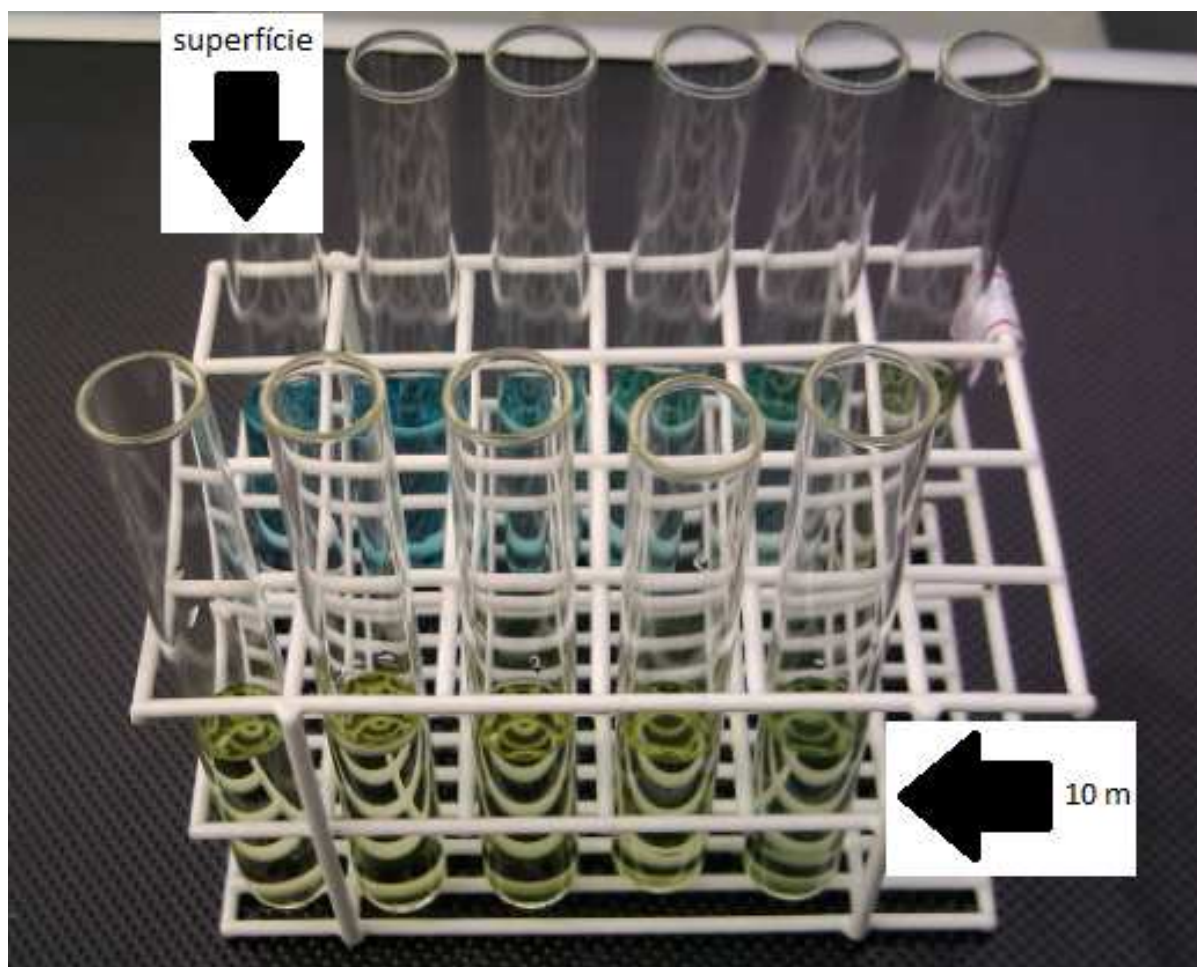
Onde a profundidade é apresentada em m, a temperatura em °C, o oxigênio dissolvido em mg/L, a turbidez em NTU, a alcalinidade em mg CaCO₃/L e a condutividade em µS/cm.

APÊNDICE F – Resultados da campanha efetiva (26 de janeiro).

Prof. (m)	pH	Temp.	O.D.	Turb.	Alcal. Total	Cond.
0.30	7.85	24.13	7.54	4.91	52,38	0.043
1.00	7.87	24.08	7.06	5.39	48,50	0.044
2.10	7.84	24.09	7.04	5.40	50,44	0.044
3.10	7.57	23.17	7.19	2.10	48,50	0.043
4.00	6.90	22.45	4.45	2.39	46,56	0.043
5.10	6.60	22.23	3.34	3.02	52,38	0.044
6.00	6.31	21.86	1.28	3.27	42,68	0.045
7.10	6.15	21.39	0.64	5.17	46,56	0.045
8.00	6.08	21.21	0.80	8.06	42,68	0.046
9.05	6.04	20.44	0.05	5.35	46,56	0.060
10.00	6.44	18.44	0.00	12.7	75,66	0.121

Onde a profundidade é apresentada em m, a temperatura em °C, o oxigênio dissolvido em mg/L, a turbidez em NTU, a alcalinidade em mg CaCO₃/L e a condutividade em µS/cm.

APÊNDICE G – Aspecto visual das amostras para aplicação dos sensores colorimétricos.



APÊNDICE H – Aspecto visual do aparelho para aplicação dos métodos alternativos (protótipo).



ANEXOS

ANEXO A – Descrição dos processos de emissão de gases

As informações seguintes foram retiradas do COPPE (2002).

O reservatório contém, no fundo, biomassa inundada que se decompõe anaerobicamente, emitindo principalmente CH_4 , N_2 e, secundariamente, CO_2 . Na decomposição aeróbica, apenas CO_2 e N_2 são emitidos. Além dos gases emitidos há, durante a decomposição, a formação de resíduo biologicamente inerte, que são a humina e os ácidos húmicos e fúlvicos, podendo estes últimos ser lixiviados e levados pela água. Esses compostos inertes são polímeros fenólicos e se originam principalmente da lignina, presente no material lenhoso.

Dessa forma, parte do carbono originalmente presente é emitido como gases, outra parte dele é levada pela água como ácidos húmicos e fúlvicos. Resta o resíduo fenólico, insolúvel e inerte, a humina, que pode ser incorporada ao fundo do reservatório como sedimento e, junto com sílica e argila sedimentadas, se encaminhar para a fossilização.

No fundo do reservatório, além da biomassa terrestre inundada, há algum sedimento fresco formado por detritos do plâncton. A decomposição do sedimento, efetuada principalmente por bactérias, demanda oxigênio a taxas superiores que a difusão pode suprir, estabelecendo-se assim o regime anóxico. Neste, ocorre o rearranjo das ligações químicas dentro do material orgânico, gerando energia que as bactérias necessitam. Em um primeiro estágio, resultam ácidos orgânicos que, em seguida, são decompostos sob a forma de CH_4 e CO_2 .

Naquele ambiente, é gerado também nitrogênio gasoso, pela desnitrificação e pela decomposição de aminoácidos. Esses gases são gerados molecularmente e ficam inicialmente dissolvidos na água intersticial dentro do sedimento. Mas, no caso do metano e do nitrogênio gasoso, que são pouco solúveis, há segregação dos mesmos em bolhas. Estas crescem em tamanho até não poderem mais ser retidas no interior do sedimento, quando irrompem e sobem à superfície. O gás carbônico tende a permanecer em solução por ser mais solúvel, mas pequena fração entra nas bolhas formadas. Nem todo metano gerado no sedimento é transportado no gradiente vertical da água por bolhas. Parte dele difunde pela água em direção à

superfície. Mas em seu caminho pelas camadas superiores há concentração crescente de oxigênio.

Bactérias presentes em suspensão têm a capacidade de utilizar o metano para fins energéticos combinando-o com oxigênio, produzindo gás carbônico e possivelmente outros compostos orgânicos.

Assim, a camada oxigenada do reservatório atua como uma fonte de absorção para o metano, podendo mesmo chegar a absorver o metano contido no ar atmosférico, caso em que forma uma fonte de absorção para o gás carbônico, podendo haver um fluxo deste gás da atmosfera para a água. O gás emitido devido à decomposição da biomassa inundada constitui apenas uma fração do total de gás emitido pelo reservatório, pois há outra fonte de emissão de gases: na água do reservatório existem organismos. O fitoplâncton, constituído principalmente por algas, efetua fotossíntese usando o gás carbônico presente, dissolvido na água. A biomassa fitoplanctônica cresce a uma taxa típica de 100 mg a 300 mg de carbono por metro quadrado por dia, valor constatado nas grandes reservatórios amazônicos.

A biomassa gerada por fotossíntese dá início à cadeia alimentar, com seqüências do tipo algas-protozoários-microcrustáceos-peixes. Nela, há geração de CO_2 e, possivelmente, de CH_4 que, junto com os corpos dos indivíduos mortos, servem de alimento a bactérias, que por sua vez geram gases, sejam em suspensão planctônica, sejam incorporados ao sedimento.

O gás emitido pelo reservatório provém, pois, da decomposição de matéria de duas origens. Uma, da biomassa original inundada e, a outra, da biomassa formada durante a fotossíntese sempre em curso na água do reservatório. A biomassa original, ao longo de sua decomposição, vai tendo reduzido o seu estoque de carbono e caminha para a inércia biológica, devendo diminuir sua parcela de emissão de gases ao longo do tempo. Já o gás emitido em consequência do plâncton tem taxa essencialmente constante ao longo do tempo, pois sua fonte é constantemente renovada.

A biomassa gerada por fotossíntese, em águas com temperaturas acima dos 30 °C decompõe-se sem deixar resíduo insolúvel. Pode-se estabelecer um limite superior de emissão de gases para o estado contínuo do reservatório, atingido quando a biomassa original inundada deixar de emitir gás.

ANEXO B – Taxa de emissão de gás na forma de bolhas

As informações seguintes foram retiradas do ELETROBRAS (2000).

As amostras de bolhas de ar foram coletadas empregando-se um conjunto de 16 funis coletores de bolhas (cones de napa sintética, com armação de alumínio, diâmetro de 1 m e acoplados a garrafas coletoras de gases). Os funis foram dispostos em subsuperfície (aproximadamente 1 m de profundidade) acopladas a garrafas plásticas que tinham a finalidade de servir como bóias e ancoradas por poitas de pedras de cerca de 10 kg. A escolha dos locais, assim como a seqüência dos funis seguiram parâmetros como a densidade da vegetação alagada, tempo de enchimento do local (cota do reservatório), profundidade, presença de vegetação semi-submersa e região geográfica do reservatório, deve ser observada que ainda que o tempo de deslocamento do barco até os locais foi um fator de decisão de peso.

Neste estudo, nas regiões mais rasas eram colocados cerca de 5 funis, reduzindo este número na medida em que se encaminhava para regiões mais profundas.

Os funis permaneciam no local por 24 horas, onde então as bolhas eram capturadas e as garrafas coletoras eram fechadas hermeticamente dentro da água e recolhidas para posterior análise em laboratório. Com este método foram analisados CO_2 , CH_4 e N_2 . As análises laboratoriais eram processadas por cromatografia gasosa para os gases supracitados.

ANEXO C – Taxa de gás emitido por difusão (câmaras de difusão)

As informações seguintes foram retiradas do ELETROBRAS (2000).

São dispositivos semelhantes à pequenos copos invertidos com volume total de 75 ml e capazes de conter uma bolha de ar atmosférico submersa a pequena profundidade (aproximadamente 20 cm na subsuperfície) com superfície de contato de 0,22 dm², através da qual se dá a troca gasosa, também chamada de emanação (difusão). Geralmente após o contato de 10 minutos, uma alíquota da bolha é levada ao laboratório e a variação da concentração de cada gás é estimada através de cromatografia gasosa, podendo-se então calcular a taxa de emissão ou absorção, conforme o caso.

No caso estudado, foram adotados como tempo de exposição para extração da alíquota de gás um espaçamento temporal de 3, 6 e 12 minutos, para uma maior confiabilidade dos dados pela redundância. Desta forma, foram utilizadas três câmaras simultaneamente.

No estudo citado, dirigiam-se para o local onde seria realizada a aferição de gases e se tomava primeiramente aproximadamente 500 mL, através de uma bomba de pistão provida de tubo de transferência, sendo o mesmo tomado a cerca de 10 cm da superfície. Então, cerca de 35 mL de ar eram transferidos para um tubo de ensaio para posterior quantificação dos gases. As câmaras eram abastecidas com 50 mL de ar da seguinte forma: o tubo de transferência da bomba era ligado à válvula da câmara e a câmara submersa, sendo então preenchida com água, pendendo de sua bóia, era então realizada a inserção dos 50 mL de ar promovendo expulsão de volume de água igual de seu interior, assim, se fechava a válvula da câmara e desligava-se o tubo de transferência para início do tempo de equilíbrio.

Terminado o tempo de equilíbrio a câmara era fechada ainda submersa. O estudo mostrou que existe uma relação exponencial entre o equilíbrio e a concentração de CO₂.

Para a obtenção da quantidade dos gases no trabalho referenciado foram utilizadas as seguintes técnicas: as baixas concentrações de CH₄ foram obtidas pela detecção de ionização de chama na saída de uma coluna de polímero poroso

haysep D, o O_2 , N_2 e CH_4 foram obtidos pelo detector de condutividade térmica com uma coluna de tamiz molecular 5A, o CO_2 foi analisado pelo detector com uma coluna haysep D. Os gases utilizados foram ar sintético SS, hidrogênio UP e nitrogênio AP.

Os procedimentos de padronização para análise dos gases são detalhados nas páginas 163 e 164 do relatório ELETROBRÁS (2000).

Portanto, os gases analisados foram CH_4 , CO_2 , O_2 e N_2 . Para efeito de verificação de variação na taxa de emissão em virtude da profundidade foram feitas medições com os passos apresentados acima em duas profundidades diferentes, em 25 cm e 50 cm. Segundo a análise dos autores do estudo, essa variação é indistinguível.

Outra ressalva que merece destaque foi a forma de obtenção dos valores das pressões parciais dos gases dissolvidos analisados no caso estudado. As concentrações de gases na água listados no estudo não foram retirados das respectivas pressões parciais e coeficientes de solubilidade tabelados, as mesmas foram obtidas da forma descrita a seguir.

Em um pequeno número de amostras, duas a quatro, do reservatório eram coletados cerca de 250 mL de água superficial e enviados para posterior análise laboratorial, 25 mL da água eram substituídos por gás hidrogênio, sendo então o frasco agitado intensamente durante 60 segundos para o estabelecimento de uma partição de equilíbrio entre o CO_2 ou CH_4 entre a água e o hidrogênio. Em seguida era determinada por via de cromatografia a massa de CO_2 ou CH_4 que havia passado da água para o hidrogênio. Desta forma, calculava-se a concentração do gás na água e também sua pressão parcial, sendo este valor comparado com a constante C obtida pela análise dos resultados para taxa de emissão.

Foram feitas também medidas de pressões parciais por dupla dessorção para o metano e para o gás carbônico, sendo constatadas diferenças significativas para ambos os gases por este método.